

# **Untersuchung der ultraschnellen Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid mittels Femtosekunden Röntgenbeugung**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium  
im Fach Physik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
der Humboldt-Universität zu Berlin

von  
**Dipl.-Phys. Johannes Stingl**

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:  
Prof. Dr. Stefan Hecht

Gutachter:

1. Prof. Dr. Thomas Elsässer
2. Prof. Dr. Achim Peters
3. Prof. Dr. Uwe Bovensiepen

**eingereicht am:** 23. Mai 2013

**Tag der mündlichen Prüfung:** 04. November 2013

## Abstract

In this thesis the ultrafast electronic polarisation in the crystalline material lithium borohydride ( $\text{LiBH}_4$ ) is examined. The material is excited by a femtosecond long optical pulse and scanned by a likewise short x-ray pulse. Using x-ray scattering the optically induced spatial rearrangement of electronic charge can be directly mapped with atomic spatial resolution.

Copper K-alpha x-rays for the experiment are produced in a laboratory table-top laser-plasma source with 1 kHz repetition rate. This radiation is then focused on a powdered sample. Debye-Scherrer rings produced from powder diffraction are collected on a large area detector and processed to yield intensity profiles.

Using pump-probe technique the change in diffracted intensity, triggered by excitation with a femtosecond optical pulse is examined. The temporal resolution is given by the delay between pump and probe pulse. This way insight is gained into the dynamic electronic evolution of the system. Intensity changes can be correlated to changes in charge density in the relevant material to elucidate structural dynamics on the femtosecond time scale.

Lithium borohydride was chosen since it displays necessary characteristics for the exploration of ultrafast electronic polarisation. Up to date there has been no spatially resolved research in the femtosecond regime elucidating this electronic phenomenon. This work presents the ultrafast response in Lithiumborohydrid ( $\text{LiBH}_4$ ) to strong electronic fields with optical frequencies, which leads to charge relocation accompanied by electronic polarisation.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die ultraschnelle elektronische Polarisierung in dem kristallinen Festkörper Lithiumborhydrid ( $\text{LiBH}_4$ ) untersucht. Das Material wird dabei mit einem femtosekundenlangen optischen Impuls angeregt und mit einem ebenso kurzen Röntgenimpuls abgetastet. Mithilfe der Röntgenbeugung kann die optisch induzierte räumliche Neuordnung elektronischer Ladung direkt mit atomarer räumlicher Auflösung abgebildet werden.

Kupfer K-alpha Röntgenstrahlung für das Experiment wird im Labor aus einer Laser-Plasmaquelle mit 1 kHz Wiederholrate erzeugt. Diese Strahlung wird dann auf eine pulverisierte  $\text{LiBH}_4$ -Probe fokussiert. Die Debye-Scherrer Ringe, die bei Pulverbeugung entstehen, werden mit einem großflächigen Detektor aufgezeichnet und zu Intensitätsprofilen aufbereitet.

Mittels Anrege-Abtast-Technik wird die Änderung der Beugungsintensitäten, ausgelöst durch die optische Anregung mit einem optischen Femtosekunden-Impuls, zeitaufgelöst untersucht. Dabei ist die Zeitauflösung durch die Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abtastimpuls gegeben. Daraus ergibt sich ein Einblick in die dynamische elektronische Entwicklung des Systems. Intensitätsänderungen können dann mit Änderungen in der Ladungsdichte des Materials korreliert werden, um strukturelle Dynamik auf der Femtosekunden Zeitskala aufzuklären.

Lithiumborhydrid wurde gewählt, weil es Eigenschaften aufweist, die für eine Erforschung der ultraschnellen elektronischen Polarisierung notwendig sind. Bisher gibt es keine räumlich aufgelöste Untersuchung im Femtosekunden-Bereich, die zur Erklärung dieses elektronischen Phänomens beiträgt. Diese Arbeit präsentiert die ultraschnelle Antwort von  $\text{LiBH}_4$  auf starke elektrische Felder bei optischen Frequenzen, die zu Ladungsumverteilung und damit einhergehende elektronische Polarisierung führt.



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Einleitung</b>	<b>ix</b>
<b>1. Motivation dieser Arbeit</b>	<b>1</b>
1.1. Polarisierung in dielektrischen Festkörpern . . . . .	2
1.2. Die Elektronendichte als messbare Größe . . . . .	3
<b>2. Grundlagen und Methoden der ultraschnellen Röntgenbeugung</b>	<b>5</b>
2.1. Kristallstrukturanalyse . . . . .	5
2.1.1. Strukturlösung . . . . .	6
2.1.2. Kinematische Röntgenbeugung . . . . .	7
2.2. Beugung an Atomen und Molekülen . . . . .	7
2.2.1. Beugung an Atomen . . . . .	7
2.2.2. Beugung an Molekülen . . . . .	10
2.2.3. Zeitabhängige Röntgenbeugung . . . . .	11
2.2.4. Röntgenbeugung am Kristall . . . . .	12
2.2.5. Reziprokes Gitter . . . . .	14
2.2.6. Anmerkungen zur Fouriertransformation . . . . .	15
2.3. Kristallstruktur . . . . .	16
2.3.1. Kristallsysteme . . . . .	16
2.3.2. Symmetrien . . . . .	18

<b>3. Experiment</b>	<b>21</b>
3.1. Titan:Saphir-Lasersystem . . . . .	22
3.1.1. Oszillator und Verstärkeraufbau . . . . .	23
3.1.2. Anrege-Abtast Aufbau . . . . .	23
3.2. Erzeugung ultrakurzer Röntgenimpulse . . . . .	24
3.2.1. Aufbau der Röntgenkammer . . . . .	24
3.2.2. Physik der Röntgenplasmaquelle . . . . .	27
3.2.3. Auflösungsbegrenzung . . . . .	29
3.2.4. Abschätzung der Impulslängen . . . . .	31
3.3. Zeitaufgelöste Röntgenbeugung . . . . .	32
3.3.1. Fokussierung . . . . .	32
3.3.2. Bestimmung des Zeitnullpunkts . . . . .	32
3.3.3. Detektion . . . . .	34
3.4. Probenkonfiguration . . . . .	35
3.4.1. Beugung an Pulverproben . . . . .	35
3.4.2. Beugung am Einzelkristall . . . . .	37
3.4.3. Beugung mit Drehkristallmethode . . . . .	37
<b>4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid</b>	<b>39</b>
4.1. Eigenschaften von Lithiumborhydrid . . . . .	39
4.2. Zeitaufgelöste Röntgendaten . . . . .	42
4.2.1. Extraktion des Linienprofils und Normierung der Intensitäten . . . . .	44
4.2.2. Grundlegende Aussagen zu den Messdaten . . . . .	48
4.2.3. Berechnung der Elektronendichte . . . . .	51
4.3. Auswertungsmethoden . . . . .	53
4.3.1. Grundlagen der Patterson Methode . . . . .	53
4.3.2. Anwendung der Patterson Methode . . . . .	55
4.3.3. Grundlagen der Maximum Entropie Methode . . . . .	55
4.3.4. Analyse mit der Maximum-Entropie-Methode . . . . .	60
4.3.5. Darstellung der Elektronendichte . . . . .	61
4.4. Analyse der Elektronendichte . . . . .	64
4.4.1. Quantifizierung des Ladungstransfers . . . . .	64
4.4.2. Elektronendichte in virtuellen Zuständen . . . . .	67
<b>5. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick</b>	<b>71</b>
<b>A. Bayestheorem</b>	<b>73</b>

<b>B. Anwendung der MEM in der Kristallographie</b>	<b>75</b>
<b>C. Beispiel eines BayMEM Bearbeitungsskriptes</b>	<b>79</b>
<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b>	<b>81</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>95</b>
<b>Liste der Formelzeichen</b>	<b>97</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>99</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>101</b>
<b>Danksagung</b>	<b>103</b>





---

## Einleitung

---

Die Entwicklung der zeitaufgelösten Röntgenbeugung hat es ermöglicht, die Relativbewegung von Atomen in kristalliner Materie direkt abzubilden. Die ersten Sub-Pikosekunden Röntgenimpulse wurden am Synchrotron 1996 erzeugt [1], das erste Experiment mit Femtosekunden Zeitauflösung folgte 1997 von Rischel et al. [2]. Hier konnte anhand eines Bragg-Röntgenreflexes direkt der Verlust der atomaren Ordnung verfolgt werden, die durch Erhitzen eines organischen Films mit Laserimpulsen induziert wurde. Weitere fundamentale atomare Bewegungen konnten daran anschließend experimentell nachgewiesen werden: Die Anregung (kohärenter) Phononen [3–5], nicht-thermisches Schmelzen [6–8] und Phasenübergänge [9–11]. Gegenstand dieser Arbeit ist die Erweiterung der zeitaufgelösten Röntgenbeugung auf rein elektronische Prozesse, die unabhängig von der Bewegung der Atomkerne ablaufen.

Generell wird mit Röntgenbeugung die Elektronendichteverteilung der Elementarzelle eines Festkörpers abgebildet. Dabei wird in zeitaufgelösten Messungen die Bewegung der Atomkerne aus dieser Dichteverteilung extrapoliert, unter der Annahme, dass die Elektronen den Kernen unmittelbar folgen. Da nun aber die Verteilung der Elektronen Gegenstand einer Röntgenmessung ist, stellt sich die Frage, ob nicht auch rein elektronische Vorgänge direkt beobachtet werden können, die unabhängig von der Bewegung der Atomkerne sind. Aufgrund der geringeren Masse der Elektronen sind solche Vorgänge deutlich schneller als die Bewegungen der Atomkerne [12, 13]. Eine Messung der quasi-instantanen Deformation der Elektronendichte, durch Anlegen eines elektrischen Feldes bei optischen Frequenzen, wurde mit atomarer Auflösung bislang noch nicht durchgeführt. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass es möglich ist, diese Deformation zu beobachten und sie mit einem rein elektronischen Prozess in Verbindung zu bringen: der elektronischen Polarisation.

Elektronische Polarisation ist gekennzeichnet durch Verlagerung von Elektronen in einem elektromagnetischen Feld. Getrieben durch optische Impulse ist es diese Polarisation, die den

## Einleitung

zentrale Mechanismus der nicht-linearen Optik darstellt [14]. Bei der Untersuchung dieses Phänomens ist die optische oder elektronische Reaktion bei vielen Systemen bekannt, jedoch bleibt in dem meisten Fällen die räumliche Umorientierung der Ladungsverteilung unklar. Hier kann ein zeitauflösendes Röntgenexperiment eine quantitative Antwort liefern.

Ein direkter räumlicher und zeitaufgelöster Nachweis der elektronischen Polarisation in einem kristallinen Festkörper gelingt in einem Röntgenbeugungsexperiment unter folgenden Voraussetzungen:

- die Frequenz des anregenden elektrischen Feldes ist nicht resonant mit anderen Prozessen, d.h. die Frequenz muss größer sein als die schnellste atomare oder molekulare Schwingung, jedoch nicht so hoch, dass es zu elektronischen Anregungen kommt.
- dem elektrischen Feld folgt ein signifikanter Anteil der Elektronen einer Elementarzelle, d.h. es sollten hauptsächlich schwach gebundene Valenzelektronen vorhanden sein, im Vergleich zu stark gebundenen inneren Elektronen.
- die Elementarzelle des Materials weist Symmetrien solcher Art auf, dass unabhängig von der Phase des elektrischen Feldes die elektronische Polarisation beobachtet werden kann.
- der Brechungsindex ist möglichst groß und damit auch die Polarisierbarkeit.

Ein Material, das diese Anforderungen gut erfüllt und daher für die vorliegende Arbeit ausgewählt wurde ist  $\text{LiBH}_4$ .

Die experimentelle Anrege-Abtast-Technik ist bei der Erforschung von ultraschnellen Prozessen von zentraler Bedeutung und wird auch hier eingesetzt. Dabei induziert ein starker Anregeimpuls eine Modifikation des Gleichgewichtszustand des betrachteten Systems, die dann mit einem schwächeren Abtastimpuls abgefragt wird. Variiert man den zeitliche Abstand zwischen beiden Impulsen, erhält man eine Abbildung der dynamischen strukturellen und elektronischen Entwicklung des Systems. Die mögliche Zeitauflösung hängt dabei maßgeblich von der Dauer der verwendeten Impulse ab.

Für das in dieser Arbeit besprochene Experiment wurde ein Ti:Sa Lasersystem genutzt, um 40 fs kurze, hochenergetische Impulse im nahen Infrarot (Wellenlänge 800 nm) bereitzustellen. Ein Teil dieser Impulse wird zur Anregung der Probe, der weitaus intensivere Teil für die Erzeugung von Röntgenstrahlung benutzt. Weil bei diesem Aufbau prinzipbedingt beide Impulse der Anrege-Abtast-Technik aus der gleichen Quelle stammen, ist eine zeitliche Synchronisation zwischen ihnen, und damit eine gute Zeitauflösung, einfach realisierbar.

Diese Dissertation zeigt anhand des ionischen Kristalls Lithiumborhydrid, wie mit 120 fs zeitauflösung und atomarer Auflösung die ultraschnelle Deformation der Elektronendichte untersucht werden kann. Die Auswertung der gemessenen Daten mithilfe der Patterson-Methode

und der Maximum-Entropie-Methode zeigen, dass die Deformation der Elektronendichte mit transienter elektronischer Polarisierung identifiziert werden kann.

#### **Gliederung dieser Arbeit:**

Die Eigenschaften und verschiedenen Ausprägungen der Polarisierung, sowie die experimentelle Zugänglichkeit der Elektronendichte werden in Kapitel 1 angesprochen.

In Kapitel 2 wird die Berechnung einer Elektronendichteverteilung aus Röntgenbeugungsdaten erläutert, sowie allgemeine Eigenschaften von Kristallen vorgestellt.

Anschließend, in Kapitel 3, wird der Aufbau des Röntgenexperiments und die Erzeugung von ultrakurzen Röntgenimpulsen besprochen, sowie die Qualität der Messdaten abgeschätzt.

In Kapitel 4 wird die Datenauswertung und die -analyse erläutert und auf  $\text{LiBH}_4$  angewandt. Zum Ende des Kapitels werden mögliche Ursachen für die elektronische Polarisierung diskutiert. Das Ende der Arbeit bilden in Kapitel 5 eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie ein Ausblick auf weitere mögliche Experimente.



# KAPITEL 1

---

## Motivation dieser Arbeit

---

IN den Lehrbüchern der Festkörperphysik führt eine Erklärung der verschiedenen Ausprägungen der elektronischen Polarisierbarkeit von Materie meist die messbare makroskopische Polarisation als Motivation ein. Daran anschliessend folgen dann verschiedene Modelle, die das mikroskopische Verhalten der Materie allgemein für alle Festkörper erklären sollen. So wird die elektronische Polarisation im Rahmen des Lorentzschen Oszillatormodells als Auslenkung der Atomelektronen aus ihrer Gleichgewichtslage um den Atomkern durch ein externes elektrisches Feld beschrieben. Fraglich ist dabei jedoch, ob dieses Modell auf alle Festkörper übertragbar ist, bzw. unter welchen Bedingungen es signifikante Abweichungen von diesem Modell gibt. Insofern ist die zeitaufgelöste experimentelle Untersuchung des Prozesses der elektronischen Polarisation sicherlich relevant.

Die Beantwortung dieser Frage stellt folgende Anforderungen an ein Experiment: zum einen eine räumliche Auflösung, die genau genug ist die Bewegung einzelner Elektronen darzustellen, zum anderen eine Messmethode, die diese Auflösung auf der Femtosekunden Zeitskala bieten kann. Die Realisierung dieser Bedingungen ist mit ultrakurzen Röntgenimpulsen in einem Anrege-Abtast Experiment seit einigen Jahren prinzipiell möglich. Die sehr kurzen Wellenlängen der Röntgenstrahlung können den atomaren Aufbau kristalliner Materie direkt aufdecken; besteht diese Strahlung aus femtosekundenlangen Impulsen kann auch ein so schneller Prozeß wie die elektronische Polarisation beobachtet werden.

## 1. Motivation dieser Arbeit

### 1.1. Polarisation in dielektrischen Festkörpern

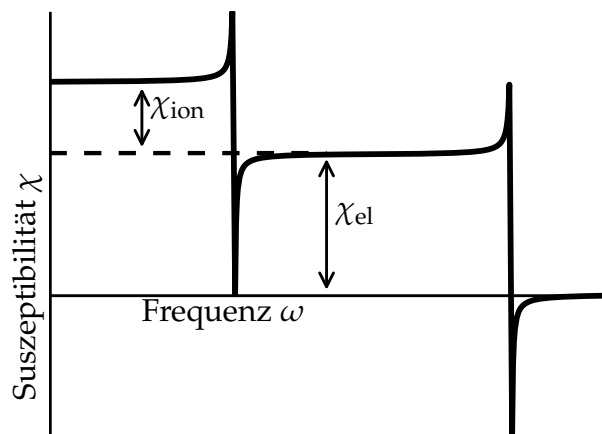
Die Wechselwirkung elektromagnetischer Wechselfelder mit Dielektrika, also nicht-leitenden Stoffen, kann durch die frequenzabhängige Polarisation ausgedrückt werden (grundlegende Eigenschaften der Polarisation finden sich zum Beispiel in [15, 16]), welche als Maß für die Stärke des erregten Dipolmoments im Material dient. Dabei gibt es verschiedene Ausprägungen der Polarisation, deren Frequenzabhängigkeit durch die beteiligten Massen definiert wird, d.h. je schwerer die am Dipolmoment beteiligten Ladungen, umso schlechter kann einem in der Frequenz zunehmenden Feld gefolgt werden. Ausprägungen sind mit absteigender involvierter Masse die Orientierungspolarisation von permanenten Dipolen<sup>1</sup>, die ionische Polarisation, die die Ausrichtung von Ionen zueinander bestimmt, sowie die elektronische Polarisation, die Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage herausbewegt. Bei Frequenzen kleiner 1000 Hz besteht die Polarisation aus all diesen Ausprägungen. Da die Elektronen die leichtesten Teile eines Festkörpers sind, können sie auch den schnellsten Wechselfeldern folgen, bis zu Frequenzen im Ultraviolett, d.h. mehr als  $10^{16}$  Hz.

Im allgemeinen wird der Zusammenhang zwischen Polarisation  $P$  und elektrischem Feld  $E$  als abhängig von der Frequenz  $\omega$  mit

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) E(\omega)$$

angegeben. Dabei ist  $\epsilon_0$  die elektrische Konstante und  $\chi(\omega)$  die frequenzabhängige elektrische Suszeptibilität.

Diese dynamische räumliche Neuordnung von Elektronen führt zu vielfältigen Phänomenen der nicht-linearen Optik (Erzeugung harmonischer Wellen und Terahertz Strahlung oder elektrooptischer Kerr-Effekt, um nur einige zu nennen) die im Rahmen der perturbativen Theorie der Polarisation in den Kompo-



**Abbildung 1.1.:** Schematische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität. Hier exemplarisch für die ionische und elektrische Suszeptibilität gezeigt.

<sup>1</sup>Dieser Prozeß spielt für die weitere Betrachtung keine Rolle, da er mit maximal  $10^{10}$  Hz zu langsam für den später betrachteten Anwendungsfall ist.

nenten des elektrischen Feldes mit<sup>2</sup>

$$\frac{P_i}{\epsilon_0} = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \dots \quad (1.1)$$

beschrieben werden können, wobei die  $\chi^{(n)}$  dann  $(n + 1)$ -dimensionale Tensoren sind (wie durch die Indices impliziert ist).

Neben diesem schnellen Prozess gibt es die langsamere ionische Polarisation, die positiv geladene gegenüber negativ geladenen Ionen verschiebt. Wegen der hohen trägen Masse der Ionen verläuft dieser Vorgang langsamer als die elektrische Polarisation. Die schnellsten ionischen Schwingungen sind für zweiatomige Kristalle mit leichten Atomen im Bereich des Infrarot mit bis zu  $10^{13}$  Hz.

Möchte man nun ausschließlich die elektronische Polarisation untersuchen, sind Frequenzen größer als  $10^{13}$  Hz nötig. Es ergibt sich zu hohen optischen Frequenzen hin eine Grenze dadurch, dass es keine atomaren oder elektronischen Anregungen geben soll, wie beispielsweise Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband eines Dielektrikums. Photonen aus dem nahen Infrarot sind meist genau innerhalb des gewünschten Bereichs und können gezielt zur Anregung der elektronischen Polarisation benutzt werden.

Das Verständnis um femtosekundenschnelle gezielte Manipulation der elektronischen Eigenschaften von dielektrischen Festkörpern mit dem elektrischen Feld optischer Impulse wird zukünftig für die elektrische und optische Signalverarbeitung eine wichtige Rolle spielen. Die elektronische Polarisation wird dabei wegen ihres sehr schnellen Ansprechverhaltens und der ebenso schnellen Reversibilität voraussichtlich ein wichtiger Baustein sein [17].

## 1.2. Die Elektronendichte als messbare Größe

Die Elektronendichte  $\rho_{el}$  eines Kristalls ist durch die Ladungsverteilung innerhalb der Elementarzellen bestimmt. Diese Ladungsdichte kann aus der Beugung und anschließenden Interferenz von Röntgenstrahlen an Gitterebenen des Kristalls berechnet werden. Diese Berechnung ist möglich, weil die Positionen und die Intensitäten der Reflexe in einem Röntgenbeugungsexperiment von den Strukturfaktoren abhängen, welche ihrerseits durch die Verteilung der Elektronen in der Elementarzelle gegeben sind. Die Beziehung zwischen den Strukturfaktoren  $F$  und der Elektronendichte  $\rho$  ist eine Fouriertransformation [18],

$$F(\mathbf{G}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i2\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.2)$$

<sup>2</sup>Für die folgende Gleichung, wie für den Rest dieser Arbeit gilt die einsteinsche Summenkonvention, d.h. es wird über doppelt auftretende Indices summiert.

## 1. Motivation dieser Arbeit

mit dem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  und dem Ortsvektor  $\mathbf{r}$ . Anders ausgedrückt geben die Strukturfaktoren das Streuvermögen eines Materials in eine bestimmte Richtung an. Eine knappe Herleitung dieser Formel ist in Kapitel 2 angegeben.

Da in 1.2 die Elektronendichte in Strukturfaktoren umgerechnet wird, heißt das für das inverse Verfahren (die Berechnung der Elektronendichte aus den Strukturfaktoren), dass nicht direkt die Position der Atomkerne bestimmt werden kann. Es muss stattdessen deren Position aus Plausibilitätsgründen dort festgelegt werden, wo die Elektronendichte maximal wird. Dementsprechend ist es bei leichten Atomen mit wenigen inneren Elektronen<sup>3</sup>, insbesondere beim Wasserstoffatom, schwierig, den Kern-Aufenthaltort zu bestimmen.

Ein Vorteil der hier benutzten und in den folgenden Kapiteln beschriebenen Methode der ultraschnellen Röntgenbeugung ist, dass die zugrundeliegende Struktur des Materials nicht berechnet werden muss, da nur Änderungen vom Ausgangszustand von Interesse sind. Daher können Literaturdaten, die meist auf ausgeklügelten Verfahren basieren, als Grundlage für die spätere Analyse benutzt werden. Prinzipiell können daher auch Daten aus Experimenten genutzt werden, die nicht mit Röntgenbeugung erzeugt wurden, zum Beispiel Neutronen- oder Elektronenstreuungsdaten. Dies macht die Identifizierung von Reflexen und die Kalibrierung der Messapparatur bedeutend einfacher als für völlig unbekannte Strukturen, und zusätzlich entfällt vorerst das Phasenproblem. Letztlich werden Änderungen der gebeugten Intensität im Experiment durch Vergleich mit den theoretischen Daten in eine Änderung der räumlichen Ladungsverteilung übersetzt, deren physikalische Ursache dann indentifiziert werden kann.

---

<sup>3</sup>Hier sind die nicht an Bindungen teilnehmenden Elektronen eines Atoms gemeint.



---

# Grundlagen und Methoden der ultraschnellen Röntgenbeugung

---

Da es grundsätzlich nicht möglich ist, die atomare Struktur eines beliebigen Materials direkt zu messen, werden Sonden benutzt, um über die Interaktion mit Elektronen oder Atomkernen Rückschlüsse auf die Verteilung der Atome zu gewinnen. Als Sonden eignen sich Elektronen, Neutronen und Photonen, mit ihren jeweiligen Wechselwirkungen; im Folgenden wird aber einzig auf Photonen im Rahmen der Röntgenbeugung eingegangen.

Einleitend wird im ersten Abschnitt auf die Problematik der Strukturrekonstruktion aus Beugungsdaten eingegangen. Daran schließt eine kurze Rekapitulation zu der Berechnung des Strukturfaktors eines aus Atomen bzw. Molekülen aufgebauten Kristalls an.

### 2.1. Kristallstrukturanalyse

Experimentell wird die Verteilung der gebeugten Photonen gemessen, d.h. eine winkelabhängige Intensität, bestimmt durch die Beugungsebenen (h, k, l) eines Kristalls

$$I_{hkl} = M_{hkl} \cdot LP_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2, \quad (2.1)$$

## 2. Grundlagen und Methoden der ultraschnellen Röntgenbeugung

mit dem Strukturfaktor  $F$ , der Multiplizität  $M$  und der LP-Korrektur<sup>1</sup>, die sich aus Lorentzfaktor  $L$  und Polarisationsfaktor  $P$  zusammensetzt. Problematisch ist hierbei die Abhängigkeit von dem Quadrat der Strukturfaktoren, denn wegen  $|F_{hkl}|^2$  fehlt die Phaseninformation für eine komplette Rekonstruktion der Struktur. Die fehlende Phase trägt aber einen signifikanten Teil der Strukturinformation und ihr Fehlen verhindert eine exakte Rekonstruktion der gemessenen Struktur. Dies ist als sogenanntes Phasenproblem eine zentrale Schwierigkeit in der Kristallographie.

Es sei erwähnt, dass in Strukturen mit Inversionsymmetrie die Phase auf die Werte 0 und  $\pi$  beschränkt ist, was die Lösungsverfahren stark vereinfacht. Dennoch kann man die Bedeutung dieses Phasenproblems auch daran erkennen, dass für die Lösung mittels direkter Methode der Nobelpreis 1985 an Hauptmann und Karle verliehen wurde.

### 2.1.1. Strukturlösung

Um aus Gleichung 2.1 eine Struktur zu entwickeln, ist wegen des Phasenproblems ein Modell der atomaren Anordnung nötig. Die korrekte Wahl eines Ausgangsmodells ist ein komplexer Prozess, da durch die beliebige Wahl der Phasen auch beliebig viele Modelle möglich sind. Zusätzlich dazu sind die Positionen aufgrund thermischer Bewegung der Atome verbreitert und gehen als Parameter in das Modell ein.

Über den Vergleich der aus dem Modell mittels Fourier-Transformation berechneten Strukturfaktoren mit den gemessenen Strukturfaktoren wird, heutzutage automatisiert, das Modell verfeinert, bis eine möglichst gute Übereinstimmung gefunden ist. Das Verfahren, diese Übereinstimmung mittels der Methode der kleinsten Quadrate zu verbessern, ist als Rietveld-Methode ein Standardverfahren der Kristallstrukturanalyse. Dennoch ist einiges an Erfahrung und Intuition nötig, um aus den vielfältigen Fitparametern eine korrekte Struktur abzuleiten.

Wie erwähnt entfällt für das hier vorgestellte Experiment die Komplexität der Rietveld-Methode, da es bei der Röntgenbeugung mit ultrakurzen Impulsen nicht um grundsätzliche Strukturanalyse geht, sondern um die dynamische Entwicklung eines bekannten statischen Systems als Reaktion auf eine externe Störung.

Daher kann aus der Literatur die atomare Struktur von  $\text{LiBH}_4$  [20] entnommen werden (siehe auch Tabelle 2.3), um eine statische Elektronendichte  $\rho_0$  zu berechnen. Dazu werden aus den Atompositionen und dem isotropen Temperaturparameter  $B_{\text{iso}}$  die Strukturfaktoren berechnet und anschließend durch Fourier-Transformation  $\rho_0$  bestimmt. Mit  $\rho_0$  können dann in einem zeitaufgelösten Experiment transiente Abweichungen von der statischen Verteilung untersucht werden.

---

<sup>1</sup>Für  $M$ ,  $L$  und  $P$  siehe beispielsweise [19, Kapitel 4]

### 2.1.2. Kinematische Röntgenbeugung

Eine wichtige Vereinfachung der theoretischen Beschreibung der Beugung, die im Folgenden gelten soll, ist die Vernachlässigung von Mehrfach-Streuung einzelner Photonen, d. h. es findet nur Einfachstreuung statt. Insbesondere für dünne Kristalle und Pulverproben aus leichten Atomen ist das eine akzeptable Annahme.

Diese Theorie entspricht der ersten Bornschen Näherung (siehe Born [21]), wenn die Bedingung  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \gg V(x)$  gilt, d. h. die Photonenenergie ist sehr viel größer als das Atompotential. Aus der Näherung folgt unter anderem, dass die Streuamplitude die Fourier-Transformation (FT) des Potentials ist, d. h. im nicht-relativistischen Fall die FT der Ladungsverteilung. Für große reine Kristalle ist die Mehrfachstreuung allerdings nicht zu vernachlässigen und muss mit einer exakteren Theorie, der dynamischen Beugungstheorie, beschrieben werden.

## 2.2. Beugung an Atomen und Molekülen

Die Wechselwirkung von harter Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda$ , die kleiner ist als die atomaren Abstände (zwischen 0,5 nm und 0,01 nm), findet in Materie hauptsächlich mit den Elektronen<sup>2</sup> statt. Die kohärente elastische Streuung von Photonen an Elektronen wird dabei Beugung oder Diffraktion genannt. Die klassischen Formeln der Röntgenbeugung sind bekannt und in Lehrbüchern enthalten (z. B. in Als-Nielsen und McMorro [19], Warren [22], Giacobazzo et al. [23]) und werden hier nur kurz angegeben. Weiterhin sollen im Folgenden grundsätzliche Eigenschaften zeitabhängiger Strukturaktoren vorgestellt werden, vergleichbar mit der Darstellung von Helliwell und Rentzepis [24, Kapitel 2].

### 2.2.1. Beugung an Atomen

Da Atome mit Ladungszahl  $Z > 1$  zumeist mehrere Elektronen enthalten, ist die Berechnung des Streufeldes komplizierter als für freie Elektronen. Einerseits können atomare Elektronenzustände mit kleiner Hauptquantenzahl so stark an den Kern gebunden sein, dass die Bindungsenergie größer oder gleich der Röntgenphotonenenergie ist und die Betrachtung als freies Elektron streng genommen nicht mehr korrekt ist. Andererseits emittieren die Elektronen ein elektromagnetisches Feld, weil sie durch die Photonen dazu angeregt werden. Dadurch wirken sie auf sich selbst zurück und auf alle anderen Elektronen. Allerdings sind diese Phänomene im Allgemeinen klein und werden meistens ignoriert.

Das an einem Atom, beziehungsweise dessen Elektronendichteverteilung  $\rho$ , gebeugte elektromagnetische Feld besteht aus der Summe der Streuteile der einzelnen Volumenelemente.

---

<sup>2</sup>Aufgrund der hohen Masse der Kerne ist ihr Beitrag klein.

## 2. Grundlagen und Methoden der ultraschnellen Röntgenbeugung

Angenommen eine einfallende ebene Röntgenwelle sei durch einen Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung  $\mathbf{s}_0$  ausgezeichnet und die gestreute Welle durch  $\mathbf{s}$ . Die Phasendifferenz der an zwei Volumenelementen der Dichteverteilung im Abstand  $\mathbf{r}$  gestreuten Welle ist dann

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}.$$

Vereinfacht schreibt sich mit dem Wellenvektor

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \quad (2.2)$$

die Phasendifferenz als  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ . Ein infinitesimales Streuvolumen  $d\mathbf{r}$  liefert dann den Beitrag  $\rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}d\mathbf{r}$ , womit eine atomare Streuamplitude oder der Atomformfaktor durch Integration berechnet werden kann:

$$f(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}d\mathbf{r}. \quad (2.3)$$

Also ist die Fourier-Transformierte der Elektronendichteverteilung des Atoms der Atomformfaktor.

Genau betrachtet ist die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  eine quantenmechanisch für jede Atomsorte separat zu bestimmende Funktion. Separiert man die atomare Wellenfunktion in einen Kern- und einen Elektronenanteil, kann die Streuamplitude als Summe über die Beiträge der einzelnen Elektronen geschrieben werden. Ist die Wellenfunktion eines Elektrons  $\phi_i$  folgt für die Streuamplitude

$$f_j(\mathbf{q}) = \int \phi_j(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}\phi_j^*(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

sind, womit der atomare Streufaktor definiert wird als Summe über alle  $N$  Zustände

$$f(\mathbf{q}) = \sum_j^N f_j(\mathbf{q}). \quad (2.5)$$

Die Wellenfunktionen sind nur für das neutrale Wasserstoffatom aus der Schrödinger Gleichung analytisch berechenbar, für alle anderen Atome und Ionen müssen Näherungsverfahren benutzt werden. Die daraus gewonnenen Daten werden in einen analytischen Ausdruck umgeformt; eine häufig verwendete Form ist eine Linearkombination von vier Gauss-Funktionen [25]:

$$f(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2} + c. \quad (2.6)$$

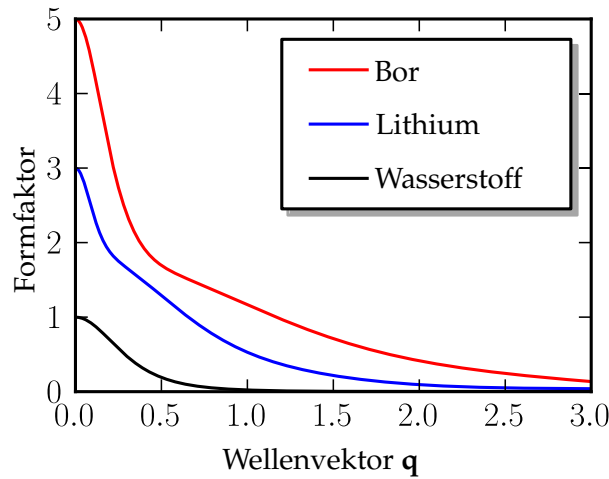
Die Koeffizienten  $a_j$ ,  $b_j$  und  $c$  liegen tabelliert vor [26] und sind für die Atome und Ionen, die in

## 2.2. Beugung an Atomen und Molekülen

	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$c$
H	0,493 0	0,322 9	0,140 2	0,040 8	10,511	26,126	3,242 4	57,800	0,003 0
H <sup>1-</sup>	0,897 7	0,565 6	0,415 8	0,117 0	53,136	15,187	186,576	3,567 0	0,002 4
Li	1,128 2	0,750 8	0,617 5	0,465 3	3,954 6	1,052 4	85,390	168,261	0,037 7
Li <sup>1+</sup>	0,696 8	0,788 8	0,341 4	0,156 3	4,623 7	1,955 6	0,631 6	10,095	0,016 7
B	2,054 5	1,332 6	1,097 9	0,706 8	23,219	1,021	60,349	0,140 3	-0,193 2

**Tabelle 2.1.:** Atomformfaktor-Koeffizienten der Funktion 2.6 für ausgewählte Atome und Ionen.

dieser Arbeit relevant sind, in Tabelle 2.1 angegeben und in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abbildung 2.1.:** Formfaktoren für die Atome in LiBH<sub>4</sub>, berechnet mit der Gauss-Näherung Gleichung 2.6 und den Daten aus Tabelle 2.1

Wenn die Bindungsenergie der inneren Elektronen der Atome größer ist als die Photonenenergie, verringert sich der Atomformfaktor unabhängig von  $q$ , weil die Elektronen keine freie Bewegung mehr ausführen können. Dem kann in Gleichung 2.6 Rechnung getragen werden, indem ein von der Photonenenergie abhängiger Korrekturterm  $f'$  eingefügt wird. Da man die Reaktion des Elektrons analog eines getriebenen harmonischen Oszillator beschreiben kann, wird noch ein zweiter imaginärer Korrekturterm, z. B. für die Dispersion, benötigt. Beide Terme ergeben sich aus der zweiten Ordnung der Bornschen Näherung (siehe [21] und Unterabschnitt 2.1.2). Der Atomformfaktor ist dann

$$f_0(\mathbf{q}, \hbar\omega) = f(\mathbf{q}) + f'(\hbar\omega) + if''(\hbar\omega) \quad (2.7)$$

## 2. Grundlagen und Methoden der ultraschnellen Röntgenbeugung

Der imaginäre Term wird meist aus Photoabsorptionsmessungen bestimmt, und es kann dann mithilfe der Kramers-Kronig Relation [27, 28] der Term  $f'$  berechnet werden [29].

### 2.2.2. Beugung an Molekülen

Bei Molekülen ist die Elektronendichte nicht die Summe der konstituierenden Atome, da durch Bindungen die Gesamtwellenfunktion Austauschtermen enthält, die analytisch nicht berechenbar sind. Als Näherung wird häufig das „Independent Atom Model“ (IAM) gewählt, in dem die Atome unabhängig voneinander sind, d.h. es entfällt auch die Überlappung zweier Wellenfunktionen zwischen den Atomen. Zu beachten ist hier jedoch der in Molekülen auftretende isotrope Auslenkungsfaktor  $B_{\text{iso}}$ , der die atomaren Positionen temperaturabhängig verbreitert und definiert ist als

$$B_{\text{iso}} = 8\pi^2 u^2,$$

mit der mittleren Vibrationsamplitude  $u$ . Dann ist die Streuamplitude des Moleküls die Summe über die atomaren Formfaktoren  $f(\mathbf{q})$  in Gleichung 2.5 moduliert mit  $B_{\text{iso}}$ :

$$f^{\text{Mol}}(\mathbf{q}) \approx \sum_j^N f_j(\mathbf{q}) \exp(-B_j |\mathbf{q}|^2/4) \cdot \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j), \quad (2.8)$$

mit dem Ortsvektor  $\mathbf{R}_j$  des Atoms  $j$  und dem isotropen Temperaturfaktor  $B_j$ , der den Einfluß der endlichen Temperatur auf die Reflexintensität beinhaltet (siehe auch  $B_{\text{iso}}$  in Tabelle 2.3). Elektronische Transfers sind allerdings mit dieser Näherung nicht zu beschreiben, da ja die Atome neutral und ohne Überlappung sind.

### Molekülorbital-Theorie

Eine Methode, die inter-atomare Elektronendichte zu beschreiben, ist die Molekülorbital-Theorie. Dabei kann vereinfachend mit der Näherung von Born und Oppenheimer [30] die Wellenfunktion des Systems in eine elektronische Wellenfunktion und eine Kern-Wellenfunktion aufgespalten werden, wobei die Kern-Wellenfunktion zumeist ignoriert wird (d.h. Vibrationen werden vorerst ausgeklammert). Zum Aufbau von Molekülorbitalen (MO) wird häufig eine lineare Kombination von elektronischen Atomorbitalen (LCAO) benutzt.

Geht man davon aus, dass der Anfangs- und der Endzustand eines zweiatomigen Moleküls nach der Streuung eines Photons gleich sind und setzt man  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j + \mathbf{R}_j$ , der Summe aus Atomposition  $\mathbf{R}_j$  und Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}_j$ , kann man für die (rein elektronische) Streuamplitude schreiben

$$f^{\text{Mol}}(\mathbf{q}) = \sum_j \langle \Phi_j | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | \Phi_j \rangle, \quad (2.9)$$

## 2.2. Beugung an Atomen und Molekülen

mit der elektronischen Wellenfunktion des Gesamtsystems mit  $2N$  elektronischen Zuständen  $\Phi_j = |1_1, 1_2, \dots, (N-1)_1, (N-1)_2, k_1, k_2\rangle$ , wobei  $k_{1,2}$  die äußersten besetzten Elektronenzustände von Atom 1 und 2 sind. Nach der Valenzstruktur-Theorie wird von jedem Atom ein Elektron für die (kovalente) Bindung zur Verfügung gestellt, womit ein Molekülorbital aufgebaut wird, hier aus  $k_{1,2}$ . Die resultierende Streuamplitude des Moleküls ist

$$f^{\text{Mol}}(\mathbf{q}) = 2 \sum_j^{N-1} \langle j | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | j \rangle + 2 \langle c_1 k_1 + c_2 k_2 | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | c_1 k_1 + c_2 k_2 \rangle \quad (2.10)$$

wobei die  $c_1$  und  $c_2$  zeitabhängig sein können. Ausmultipliziert wird der letzte Term zu

$$2 [c_1^2 \langle k_1 | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | k_1 \rangle + c_2^2 \langle k_2 | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | k_2 \rangle + 2c_1 c_2 \langle k_1 | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | k_2 \rangle] \quad (2.11)$$

wovon wiederum der letzte Term nun die Streuamplitude der Molekülbindung enthält. Ist diese klein, werden die ersten beiden Terme zu den Streuamplituden der isolierten Atome, und es ergibt sich wieder Gleichung 2.8.

In obige Zustände können zur Näherung die vom Wasserstoff bekannten Orbitale, Slater-Orbitale [31] oder Gauss-Orbitale [32] eingesetzt werden. Die verschiedenen Varianten unterscheiden sich dann in der Radialfunktion  $R_{n,l}(r)$  der Zustandswellenfunktion

$$\Phi_j(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi). \quad (2.12)$$

Hier ist  $Y_l^m$  die Kugelflächenfunktion,  $n$  die Hauptquantenzahl,  $l$  die Bahndrehimpulsquantenzahl,  $m$  die magnetischen Quantenzahl und  $r, \theta, \phi$  die Kugelkoordinaten.

### 2.2.3. Zeitabhängige Röntgenbeugung

Wenn ein Röntgenimpuls auf ein Atom oder Molekül trifft, werden die darin enthaltenen Photonen aus ihrer Ursprungsrichtung heraus gestreut. Für die Photonen kann man eine instantane Streuintensität  $I(\mathbf{q}, t)$  zum Zeitpunkt  $t$  angeben, in der der Strukturfaktor, die thermische Verbreiterung sowie die Ortskoordinate zeitabhängig sind

$$I(\mathbf{q}, t) = |f^{\text{Mol}}(\mathbf{q}, t)|^2 = \left| \sum_j f_j(\mathbf{q}, t) \cdot \exp[-B_j(t)|\mathbf{q}|^2/4] \cdot \exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}_j(t)] \right|^2. \quad (2.13)$$

Zumeist wird die Zeitabhängigkeit der thermischen Verbreiterung und der Ortskoordinate untersucht, im später beschriebenen Experiment ist jedoch die zeitliche Entwicklung der Streufaktoren  $f(\mathbf{q}, t)$  ausschlaggebend. Um nun die gestreute Intensität des gesamten Impulses  $I_g$  zu

## 2. Grundlagen und Methoden der ultraschnellen Röntgenbeugung

erhalten, wichtet man die instantane Intensität mit der Einhüllenden des Röntgenimpulses  $A(t)$  und integriert über die Zeit

$$I_g(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} A(t)I(\mathbf{q}, t)dt. \quad (2.14)$$

Übliche Röntgen-Detektoren haben im Vergleich zur Dauer eines Femtosekundenimpulses eine mehrere Größenordnungen höhere Integrationszeit, d.h. es wird über die Dauer der Einhüllenden  $A$  gemittelt und Änderungen der Elektronendichte, die schneller sind als die Gesamtdauer des Impulses, können nicht aufgelöst werden. Erstrebenswert ist für ultraschnelle Experimente demnach eine möglichst kurze Impulsdauer.

Die höchstmögliche zeitliche Auflösung ist durch die Impulsdauern gegeben und wird experimentell bei der Anrege-Abtast-Technik erreicht. Hierbei wird durch einen Anregeimpuls eine Abweichung aus dem elektronischen Gleichgewichtszustand induziert und nach einer Verzögerungszeit  $\tau$  mit einem Röntgenimpuls abgefragt. Wird nun die Verzögerungszeit über einen größeren Zeitraum variiert, ergibt sich für jeden Zeitpunkt eine Intensität  $I_g(\mathbf{q}, \tau)$  des gebeugten Abtastimpulses und somit eine zeitabhängige Entwicklungskurve der angeregten Störung.

### 2.2.4. Röntgenbeugung am Kristall

Kristalle sind durch ihre räumliche Periodizität definiert, d. h. die exakte Wiederholung einer Grundstruktur, einer Elementarzelle (EZ) ad infinitum. Zwar sind reale Kristalle nicht unendlich groß, aber schon noch mit bloßem Auge sichtbare Kristallkörner bestehen aus ca.  $10^{24}$  Elementarzellen und sind aus atomarer Sicht so groß, dass Oberflächeneffekte vernachlässigt werden können.

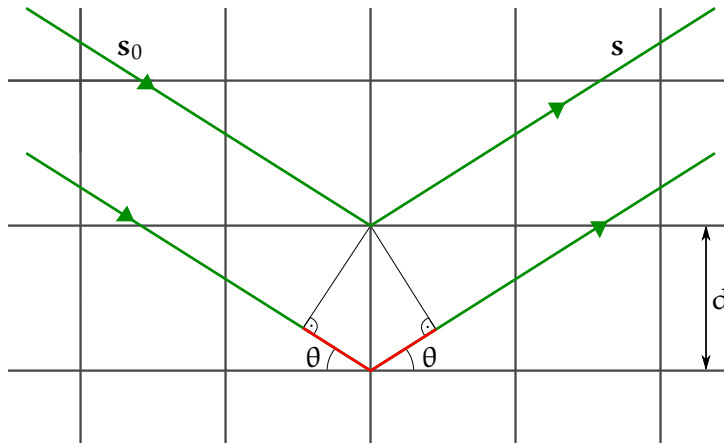
Dass dennoch die kinematische Beugung korrekt ist liegt an der Mosaizität der Kristalle. Durch Störungen beim Kristallwachstum entstehen sehr kleine Kristallite, mit Größen um 100 nm und kleinen Versetzungen untereinander. Dadurch wird ein unter Bragg-Bedingung gebeugter Röntgenstrahl nicht mehrfach gebeugt, wie in der dynamischen Beugung.

Anhand geometrisch einfacher Überlegungen zu Beugungsebenen im Kristall (Abbildung 2.2) kann man auf die Bragg'sche Beugungsbedingung  $2d \sin \theta = n\lambda$  schließen. Diese sagt aus, dass die Beugungsebenen mit Abstand  $d$  eine Welle mit Wellenlänge **Wing!**, oder ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  hiervon, unter dem Winkel  $\theta$  brechen. So wichtig diese Formel ist, sie gibt nur Aufschluss über die Bedingung, unter der Beugung auftritt, lässt aber eine Aussage über die Beugungsintensität nicht zu.

Die Intensität einer von vielen Atomen kohärent gebeugten Welle kann aber mithilfe der oben eingeführten Atomformfaktoren, Gleichung 2.6, berechnet werden. Die Verteilung der Atome im Kristall wird dabei durch zwei Terme ausgedrückt: einen, mit dem die Verteilung



## 2.2. Beugung an Atomen und Molekülen



**Abbildung 2.2.:** Geometrische Darstellung der Bragg Bedingung. Die einlaufende Welle  $s_0$  trifft auf Atome (nicht gezeichnet), die in periodischen Gitterebenen mit Abstand  $d$  liegen, und wird unter dem Winkel  $\theta$  gestreut als auslaufenden Welle  $s$ . Damit zwei an benachbarten Ebenen gestreute Wellen konstruktiv interferieren können muss, der Gangunterschied (rot) einem Vielfachen der Wellenlänge entsprechen.

der Atome in der Zelle beschrieben wird, und einen, der die Verteilung der Zellen im Kristall angibt. Wenn die Position der Atome in der EZ mit  $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$  angegeben wird und ein beliebiger Gittervektor mit  $\mathbf{R}_p = p_1 \mathbf{a} + p_2 \mathbf{b} + p_3 \mathbf{c}$ , mit den Gittereinheitsvektoren  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  und  $p_1, p_2, p_3 \in \mathbb{N}$ , dann wiederholen sich die Atompositionen mit  $\mathbf{R}_p + \mathbf{r}_j$ . Für den Strukturfaktor wird nun über beides summiert:

$$F_{\text{Kristall}}(\mathbf{q}) = \sum_j f_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \sum_p e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_p}, \quad (2.15)$$

wobei die erste Summe den Strukturfaktor der Elementarzelle angibt und die zweite Summe über alle EZ des Kristalls läuft. Da dort die Summe über Phasen genommen wird, die die Interferenz der einzelnen gestreuten Wellen angeben, ist der Ausdruck nur dann von Null verschieden, wenn  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} = 2\pi \cdot n$ , mit  $n \in \mathbb{N}$ , gilt.

Diese Bedingung ist dann erfüllt, wenn  $\mathbf{q}$  genau einem Gittervektor  $\mathbf{G}$  aus dem reziproken Raum entspricht (vgl. Unterabschnitt 2.2.5). Ein reziproker Gittervektor  $\mathbf{G}$  ergibt mit einem realen Gittervektor  $\mathbf{R}$  komponentenweise einen Faktor von  $2\pi$  und trägt so zur Summe in Gleichung 2.15 den Faktor  $N$ , die Anzahl der beugenden Elementarzellen im Kristall, bei. Das ist der Grund, warum Röntgenbeugung an Kristallen sinnvoll ist: die Erhöhung der Intensität durch die Summe über viele Beugungsereignisse.

Die Voraussetzung  $\mathbf{q} = \mathbf{G}$  für konstruktive Interferenz bei Röntgenbeugung ist die Laue-

## 2. Grundlagen und Methoden der ultraschnellen Röntgenbeugung

Bedingung. Die Laue- und die Bragg-Bedingung sind äquivalente Darstellungen der Beugungsbedingung in Kristallen. Setzt man nun

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3,$$

mit den Einheitsvektoren ( $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ ) des reziproken Gitters, sowie Gleichung 2.6 in 2.15 ein, so ergibt sich die Formel für den Strukturfaktor

$$F(h, k, l) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (2.16)$$

beziehungsweise in alternativer Form mit der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$ ,

$$F(\mathbf{G}) = \int_{EZ} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

Es besteht also eine direkte Verbindung zwischen Elektronendichte und Strukturfaktoren: Die Fouriertransformation.

### 2.2.5. Reziprokes Gitter

Das reziproke Gitter ist die Entsprechung eines realen (oder direkten) dreidimensionalen Gitters im reziproken Raum. Die reziproken Einheitsvektoren ergeben sich dabei aus den realen, hier mit  $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{a}_2 = \mathbf{b}$  und  $\mathbf{a}_3 = \mathbf{c}$  bezeichnet, über die Gleichungen

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (2.18)$$

mit der wichtigen Eigenschaft

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = \delta_{i,j} \quad (2.19)$$

wobei  $\delta_{ij}$  das Kronecker-Delta ist.

Das Gitter im reziproken Raum gehört zum gleichen Kristallsystem wie das reale Gitter und der Betrag der Vektoren  $\mathbf{b}_j$  ist bei rechtwinkligen Kristallsystemen (kubisch, tetragonal und orthorhombisch) gleich  $1/a_j$ . Berechnet man aus den  $\mathbf{b}_j$  ein reziprokes Gitter analog Gleichung 2.18, ergibt sich wieder das ursprüngliche reale Gitter.

Die Millerschen Indizes (hkl) ergeben sich im reziproken Gitter als Koeffizienten eines rezi-

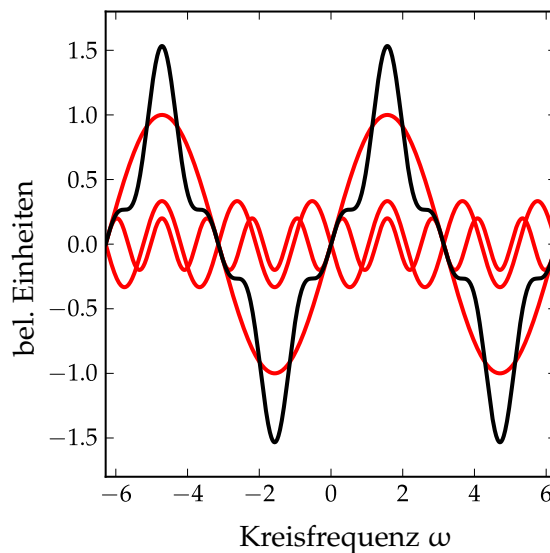
prokten Gittervektors  $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 = l\mathbf{b}_3$ . Die für die Bragg-Bedingung wichtigen Ebenenabstände ergeben sich aus dem Betrag des Vektors über die reziproke Beziehung

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{G}|},$$

weil  $\mathbf{G}$  ein Normalenvektor auf der Ebene  $(hkl)$  ist, die im direkten Raum durch  $(h/a_1, k/a_2, l/a_3)$  definiert ist.

### 2.2.6. Anmerkungen zur Fouriertransformation

Bei der diskreten Fouriertransformation ist die Transformation bzw. Rücktransformation mathematisch eindeutig nur für unendlich viele Summanden gegeben, wenn eine im Raum kontinuierliche Funktion ( $\rho(\mathbf{r})$ ) auf eine im Frequenzraum diskrete Funktion ( $F(\mathbf{G})$ ) abgebildet wird.



**Abbildung 2.3.:** Plot der Funktion  $f(\omega) = \sum_{n=1}^3 \frac{(-1)^n}{n} \sin(n \cdot 2\pi\omega)$ . Bei der Fourier-Synthese kann es zu ähnlich ausgeprägten Effekten kommen, wenn sich verschiedene Fourier-Koeffizienten an einem Raumpunkt aufaddieren mit einer letztlich größeren räumlichen Auflösung und Amplitude als aus den Einzelreflexen ersichtlich.

Praktisch ergibt sich hier das Problem, dass etwas Unendliches sich nicht im endlichem Raum oder endlicher Zeit messen lässt. Durch das Abbrechen ab einem  $q_{\max}$  kann aber aus Gleichung 2.15 und die Rücktransformation in Gleichung 2.17 die Ausgangsfunktion nicht exakt

## 2. Grundlagen und Methoden der ultraschnellen Röntgenbeugung

wieder hergestellt werden und es kommt zu Artefakten. Die fehlenden Fourier-Koeffizienten wirken bei der Berechnung der Elektronendichte wie ein räumlicher Tiefpass Filter, der langsame Änderungen (Atompositionen) passieren läßt und schnelle (Strukturdetails) unterdrückt.

Ändert sich umgekehrt die Elektronendichte an einer Stelle unstetig und das Gibbsche Phänomen tritt auf. Das bedeutet, dass es bei der Rekonstruktion Über- bzw. Unterschwingen gibt, die auch bei Vergrößerung von  $q_{\max}$  nicht verschwinden. Dies bedeutet für numerische Berechnungen, dass um Atome mit hohen Kernladungszahlen  $Z$  die räumliche Auflösung höher sein muß als um leichte Atome, sodaß eine stetige Funktion angenähert werden kann.

Für die späteren Synthese der räumlichen Ladungsverteilung ist noch wichtig zu beachten, dass verschiedene Fourier-Komponenten sich abhängig von der Phase konstruktiv oder destruktiv addieren können, wobei ein Signal mit einer geringeren Breite entstehen kann als aus den vermeintlich wichtigsten Kurven ersichtlich wäre (siehe Abbildung 2.3).

### 2.3. Kristallstruktur

Die kleinste sich periodisch wiederholende Einheit eines Kristalls ist die Elementarzelle (EZ), gekennzeichnet durch die Basisvektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$ . Die EZ kann durch mehrere Atome aufgebaut sein, deren Gesamtheit dann als Basis bezeichnet wird. Die Überlagerung der Basis mit jedem Punkt des Gitters stellt dann die Kristallstruktur dar.

#### 2.3.1. Kristallsysteme

Allen Gittern haben mindestens eine einfache Translationssymmetrie, gehören aber außerdem einer der insgesamt 32 Punktgruppen an. Da aber in der Röntgenbeugung nach dem Friedelschen Gesetz [33]

$$|F(h, k, l)|^2 = |F(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})|^2 \quad (2.20)$$

gilt (mit  $\bar{h} = -h$ ,  $\bar{k} = -k$ ,  $\bar{l} = -l$ ), scheint immer ein Inversionszentrum vorhanden zu sein, und es reduzieren sich die 32 Punktgruppen zu elf Laue-Klassen (siehe [34, Kapitel 3.1.2]). Die Laue-Klassen gehören wiederum einer der sieben Kristallsysteme an, die durch ihre Elementarzelle definiert sind.

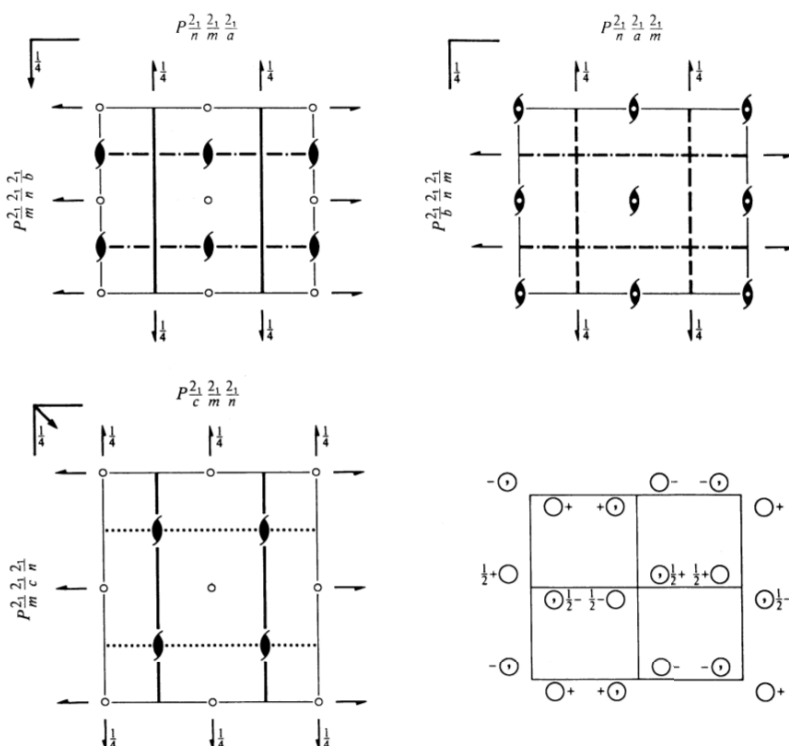
Zu den elf Laue-Klassen können noch Atome in der Elementarzelle dazu kommen, wodurch die Basis nicht mehr notwendig primitiv ist und sich, entsprechend der Zentrierung, die insgesamt 14 Bravais-Gitter ergeben. Die Zentrierungen sind

- P: primitive Zelle
- I: raum- oder innenzentriert (extra Atom in Raummitte),

$Pnma$  $D_{2h}^{16}$  $mmm$ 

Orthorhombic

No. 62

 $P\ 2_1/n\ 2_1/m\ 2_1/a$ Patterson symmetry  $Pmmm$ 

**Abbildung 2.4.:** Beispiel für die Darstellung einer Raumgruppe, hier Nr. 62  $Pnma$ , entnommen aus [35].  $\text{LiBH}_4$  kristallisiert bei Raumtemperatur in dieser Raumgruppe. Die Elementarzelle ist primitiv, die höchsten Symmetrien sind die Gleitspiegelebenen  $2_1/n$ ,  $2_1/m$  und  $2_1/a$ . Zur Erklärung der verwendeten Symbole siehe [36, Kapitel 1.4].

## 2. Grundlagen und Methoden der ultraschnellen Röntgenbeugung

$$\begin{array}{ll} 0kl & : \quad k+l=2n \\ hk0 & : \quad h=2n \\ h00 & : \quad h=2n \\ 0k0 & : \quad k=2n \\ 00l & : \quad l=2n \\ hkl & : \quad h+l,k=2n \end{array}$$

**Tabelle 2.2.:** Reflexionsbedingungen für  $\text{LiBH}_4$  bzw. allgemein Raumgruppe 64 ( $Pnma$ ). Nur wenn die Bedingungen erfüllt sind, treten Reflexe auf, ansonsten sind sie „verboten“.

- A, B, C: jeweilige Flächen zentriert (Atome in der Mitte der Seitenflächen),
- F: alle Flächen zentriert (Atome in der Mitte aller Flächen).

### 2.3.2. Symmetrien

Jeder Kristall ist durch Symmetrien bestimmt, angefangen bei den triklinen Kristallen, die nur die Translation und die Identität oder Inversion besitzen. Jede andere Kristallklasse besitzt mehr Symmetrioperationen, die entweder aus den Rotationen (darunter auch die Spiegelung), Drehinversionen, Schraubungen oder Gleitspiegelungen stammen. Eine Übersicht aller Symmetrien und die international benutzten Symbole steht in [36, Kapitel 1.3], ein Beispiel für die Raumgruppe<sup>3</sup> von  $\text{LiBH}_4$   $Pnma$  ist in Abbildung 2.4 zu sehen.

Durch nicht-triviale Symmetrien vereinfacht sich auch der Strukturfaktor in Gleichung 2.16. So ist zum Beispiel in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  aufgrund der Inversionsymmetrie ( $x,y,z \rightarrow -x,-y,-z$ ) nur der Kosinus Term vorhanden [37]

$$F(\mathbf{G}) = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) .$$

Außerdem können, ebenfalls aufgrund von Symmetrien, bestimmte Reflexe „verboten“<sup>4</sup> sein, d.h. die Strukturfaktoren addieren sich zu Null, was für jede Raumgruppe einen eigenen Satz an Bedingungen ergibt. Wiederum für  $\text{LiBH}_4$  sind die Bedingungen für Reflexion in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Diese Grundlagen sind mit Gleichung 2.1 und den Daten aus Tabelle 2.3 ausreichend, um die statische Elektronendichte zu berechnen. Diese Dichte wird in den zeitaufgelösten Messungen als

<sup>3</sup>Eine Raumgruppe ist die eindeutige Kombination aller Symmetrien eines Kristalls.

<sup>4</sup>In den ursprünglichen *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* wurden sie als *Auslöschungen* bezeichnet.

### 2.3. Kristallstruktur

Atom	Punktlage	Symmetrie	x/ <b>a</b>	y/ <b>b</b>	z/ <b>c</b>	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Li	4c	m	0,1568(4)	0,25	0,1015(6)	5,9(1)
B	4c	m	0,3040(3)	0,25	0,4305(1)	3,3(1)
H1	4c	m	0,900(1)	0,25	0,956(3)	5,3(2)
H2	4c	m	0,404(2)	0,25	0,280(2)	=B <sub>iso</sub> (H1)
H3	8d	1	0,172(2)	0,054(2)	0,428(1)	=B <sub>iso</sub> (H1)

**Tabelle 2.3.:** Positionsdaten, Symmetrieeinformationen und isotrope Temperaturfaktoren der Atome in LiBH<sub>4</sub> nach Rietveld Verfeinerung von Synchrotron Pulverbeugungsdaten. Die Einheitsvektoren des Gitters sind **a** = 7,178 58(4) Å; **b** = 4,436 86(2) Å; **c** = 6,803 21(4) Å. Daten aus Soulié et al. [20].

Grundlage betrachtet, worauf die dynamischen Änderungen aufgrund einer externen Anregung bezogen werden.





## KAPITEL 3

---

### Experiment

---

**D**IE Strategie für die Erzeugung ultrakurzer Röntgenimpulse kann hauptsächlich zwei verschiedenen Wegen folgen: dem der Labor<sup>1</sup> Experimente mit Laser getriebenen Plasmaquellen und Erzeugung hoher Harmonischer<sup>2</sup> oder dem der Beschleunigeranlagen. Die Unterschiede sollen hier kurz beschrieben werden.

Beschleunigeranlagen, die ultrakurze Impulse im Röntgenbereich erzeugen können, sind die Synchrotrone der dritten Generation sowie der Freie-Elektronen-Laser (FEL). Am Synchrotron wird beim „Strahlschneiden“<sup>3</sup> aus einem ca. 50 ps langen Impuls durch einen ultrakurzen Laserimpuls die Energie von Elektronen innerhalb eines umlaufenden Elektronenpakets moduliert, wodurch sich ein etwa 100 fs langer Abschnitt räumlich abtrennen lässt [38]. Dieser abgetrennte Teil kann dann in einem Undulator<sup>4</sup> zur Emission kurzer Lichtimpulse genutzt werden, mit Wellenlängen vom Infrarot bis in den Röntgenbereich. Die Ausbeute an Röntgenphotonen liegt bei etwa 1000 pro Impuls, bei einer Repetitionsrate von einigen Kilohertz und Impulsdauern von ca. 100 fs.

Im Vergleich dazu können die FEL-Anlagen sehr viel höhere Intensitäten bei gleichzeitig kürzeren Impulslängen erzeugen. Grundlage dafür ist Self-amplified stimulated emission (SASE):

---

<sup>1</sup>engl. table-top

<sup>2</sup>engl. High harmonic generation.

<sup>3</sup>engl. beam slicing

<sup>4</sup>Ein Undulator besteht aus einer Abfolge von Dipolmagneten, die in abwechselnder Magnetfeldrichtung linear hintereinander aufgereiht sind. Durch die periodische Beschleunigung, die die Elektronen darin erfahren, werden Photonen emittiert.

### 3. Experiment

zufällige Variationen in der Verteilung der Elektronen im Elektronenpaket führen zu „micro-bunches“, die sich selbst verstärken und kohärent oszillieren. Die erste Anlage, die mit diesem Prinzip harte Röntgenphotonen produziert, ist die seit 2009 operierende Linac Coherent Light Source (LCLS) am SLAC National Accelerator Laboratory in Stanford. Die Impulse erreichen dabei typische Dauern von ca. 50 fs und Photonenenergien zwischen 480 eV und 9,5 keV mit  $2 \cdot 10^{12}$  Photonen bei Wiederholraten von 120 Hz [39].

Die nächste Maschine diesen Typs soll der Hamburger X-Ray Free-Electron Laser (XFEL) sein, der voraussichtlich 2015 fertig wird. Die prognostizierten Impulsparameter [40] sind Photonenenergien bis zu 25 keV, weniger als 2 fs Impulsdauern und Wiederholraten von 27 kHz.

Im Gegensatz zu diesen Großprojekten können Laser mit Femtosekunden Impulsdauern im Infrarot auch im Labor betrieben werden und für die Erzeugung von Röntgenphotonen genutzt werden. Hierbei gibt es zwei Methoden: die Erzeugung hoher harmonischer HHG im Röntgenbereich und die Laser-Plasmaquellen.

Die mit der Methode der HHG erreichten Wellenlängen liegen inzwischen im weichen Röntgenbereich mit Sub-Femtosekunden Impulsdauern [41]. Hier wird durch ein starkes elektromagnetisches Feld in einer Halbwelle ein Elektron eines Atoms ionisiert und in der nächsten Halbwelle auf das Atom zurück beschleunigt. Durch Rekollision mit dem Atom wird Röntgenstrahlung emittiert [42].

Bei Laser-Plasmaquellen ist die Wechselwirkung eines Laserfeldes hoher Intensität mit einem Metall die Ursache für die Erzeugung von Röntgenstrahlung. Da für diese Arbeit eine solche Quelle benutzt wurde, soll sie im Folgenden ausführlich beschrieben werden. Zu diesem Zweck wird nun das Lasersystem vorgestellt, dass für die Bereitstellung der intensiven Laserimpulse notwendig ist.

#### 3.1. Titan:Saphir-Lasersystem

Die Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse aus einem Ti:Sa<sup>5</sup> Oszillator ist seit der ersten Demonstration 1991 zum Standardgerät der Ultrakurzzeitphysik avanciert [43, 44]. Neben einem kompakten Aufbau kann ein solches System, u.a. aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit der Saphirkristalle, sehr stabil betrieben werden bei einer guten Impulsqualität. Ein Hinweis auf die Bedeutung des Systems ist das breite kommerzielle Angebot verschiedener Anbieter.

---

<sup>5</sup>Ti:Sa (eigentlich  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ist die übliche Abkürzung für einen mit Titan Ionen dotierten Saphir-Laserkristall, bezeichnet aber oft auch allgemein das Lasersystem.

#### 3.1.1. Oszillator und Verstärkeraufbau

Der Taktgeber ist ein kommerzieller „Tsunami“ Ti:Sa Ultrakurzimpulslaser, der 40 fs dauernde Impulse mit 800 nm zentraler Wellenlänge, einer Bandbreite von 35 nm, einer Repetitionsfrequenz von 75 MHz und einer mittleren Impulsenergie von 4 nJ emittiert. Da die Repetitionsfrequenz zu hoch ist, um jeden Impuls zu verstärken, wird ein Impuls mit einer Wiederholrate von einem Kilohertz mit einer Pockels-Zelle herausgeschnitten und in ein Chirped pulse amplification (CPA)<sup>6</sup>-System geführt. Dieses CPA-System ist nötig, um Schäden an den optischen Komponenten zu verhindern. Dabei wird die Impulslänge vor der Verstärkung auf ca. 200 ps erhöht.

Die erste Stufe des Verstärkersystems bildet ein „Spitfire Pro“ regenerativer Verstärker. In diesem pumpt ein 13 W starker frequenzverdoppelter Nd:YLF Laser<sup>7</sup> einen 20 mm langen Ti:Sa Kristall, in dem die Impulsenergie auf 2,4 mJ erhöht wird. Nachdem die Impulse hier in Sättigung in Bezug auf das Verhältnis von Verstärkung zu Verlusten im Resonator gehen, werden die Impulse in einen zusätzlichen Zweipass-Verstärker eingekoppelt. In diesem wird ein weiterer Ti:Sa Kristall mit 10 W gepumpt und liefert am Ausgang eine Impulsenergie von ca. 6 mJ. Die Impulse werden in einem letzten Schritt in einem Kompressor auf 40 fs verkürzt, aber aufgrund darin auftretender Verluste wird auch die Impulsenergie auf 5 mJ verringert. Dies entspricht bei einem so kurzen Impuls einer Leistung von 125 GW.

Der Impulszug, der den Kompressor verlässt, hat eine Leistung von 5 W, die auf die zwei Stationen des Anrege-Abtast Aufbaus verteilt werden. Der Röntgenerzeugung kommen dabei etwa 95 % zu, während der Rest im Anregungszeitraum verbraucht wird.

#### 3.1.2. Anrege-Abtast Aufbau

Die Femtosekunden Anrege-Abtast<sup>8</sup> Technik kann dynamische Abläufe eines Systems sichtbar machen, indem ein Anregeimpuls Energie in ein System einbringt, deren Wirkung von einem schwächeren zweiten Impuls nach einer Verzögerungszeit  $\tau$  abgetastet wird. Dabei kann über die Änderung der Absorption oder die modifizierte Beugung des Abtast-Photon ein Signal erzeugt werden. Das Resultat ist eine Messung der Signaländerung als Funktion der Verzögerungszeit.

Im hier beschriebenen Experimentaufbau kann die Anregungswellenlänge die Fundamentalfrequenz des Lasersystems von 800 nm, die zweite Harmonische mit 400 nm oder die dritte Harmonische mit 266 nm betragen. Zusätzlich dazu besteht die Möglichkeit mit einem optischen parametrischen Verstärker<sup>9</sup> den Infrarot Bereich für die Anregung zu nutzen.

<sup>6</sup>CPA bedeutet etwa „Verstärkung gedehnter Impulse“.

<sup>7</sup>Neodym dotierter Yttrium-Lithium-Fluorid (LiYF<sub>4</sub>) Laser Kristall.

<sup>8</sup>engl. Pump-Probe

<sup>9</sup>engl. Optical parametric amplifier (OPA)

### 3. Experiment

Die Abtastung kann mit einem breiten Spektrum an Wellenlängen erfolgen und besteht hier aus Röntgenimpulsen. Der Abtastimpuls sollte eine geringe Intensität haben als der Anregeimpuls, um die Wechselwirkung mit der Probe gering zu halten. Da im Experiment pro Impulse ca. 1000 Photonen auf die Probe fokussiert werden ist diese Bedingung gut erfüllt.

Bei Anrege-Abtast Experimenten ist die Synchronisation zwischen den beiden Impulsen wichtig und sollte einen geringen zeitlichen Jitter aufweisen. Insbesondere bei ultrakurzen Impulsen kann in diesen Faktoren eine Begrenzung der Zeitauflösung liegen. Da beim hier besprochenen Aufbau die Impulse aus der gleichen Quelle stammen, ist die temporale Überlappung durch Kreuzkorrelation gut zu verifizieren. Es wurde daher bei Beginn und Ende der täglichen Datenaufnahme eine solche Kreuzkorrelation aufgenommen, deren Abweichung maximal 10 fs betrug. Zur Erläuterung der Bestimmung der zeitlichen Überlappung siehe Unterabschnitt 3.3.2. Die Impulse durchlaufen eine kurze Strecke nach Trennung am Strahlteiler (siehe Abbildung 3.1), was den möglichen Jitter minimiert. In den Korrelationsmessungen trägt der Jitter zur Breite des Korrelationsmaximums bei und beträgt demnach weniger als 25 fs.

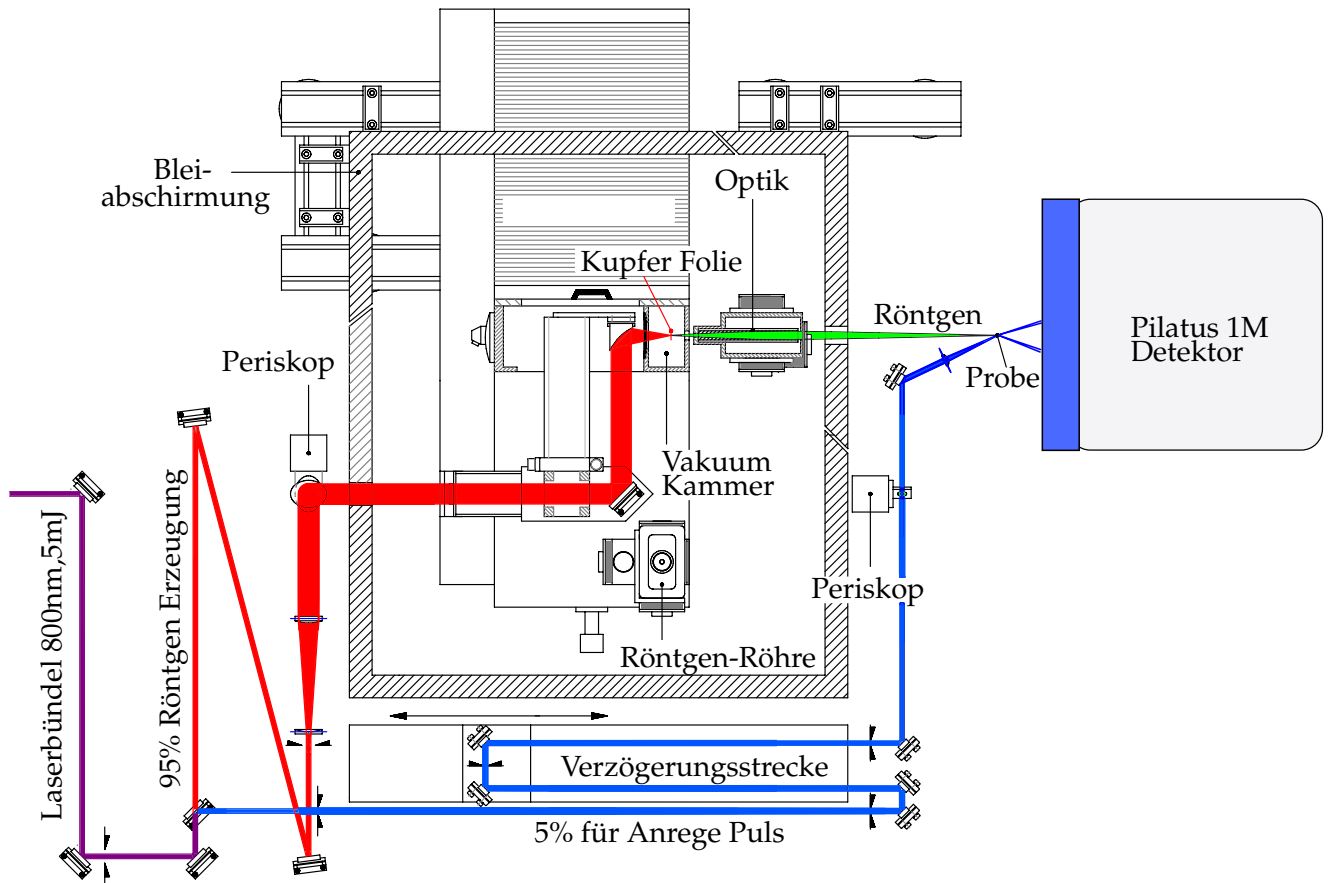
## 3.2. Erzeugung ultrakurzer Röntgenimpulse

### 3.2.1. Aufbau der Röntgenkammer

Der Strahlverlauf im Experiment ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Der verstärkte Laserimpuls kommt von links und wird am Strahlteiler in die Leistung für die Röntgenerzeugung und die Anregung aufgeteilt. Der für die Erzeugung genutzte Teilstrahl wird mit einem Teleskop aufgeweitet, mit einem goldbeschichteten  $90^\circ$  Off-Axis Parabolspiegel [46] in die Vakuumkammer geführt und auf das Kupferband fokussiert. In Abbildung 3.2 ist ein Bild des geöffneten Wechselwirkungskammer gezeigt. Das Ein- und Austrittsfenster der Vakuumkammer werden durch Plastikbänder vor Kupferstaub geschützt. Direkt hinter dem Austrittsfenster befindet sich die Röntgenoptik zur Fokussierung der Röntgenimpulse. Im Arm des Anregeimpulses wird der Laserstrahl über eine Verzögerungsstrecke bis zum Probenort geführt, wo er räumlich mit dem Röntgenstrahl überlagert wird. Die Verzögerungsstrecke besteht aus einem 600 mm Newport Verschiebetisch [47], der eine wiederholbare Anfahrgenauigkeit (uni-direktional) von  $1,25\text{ }\mu\text{m}$ , was einer experimentellen Genauigkeit von 8,4 fs (Hin- und Rückweg des Impulses auf dem Verschiebetisch) entspricht.

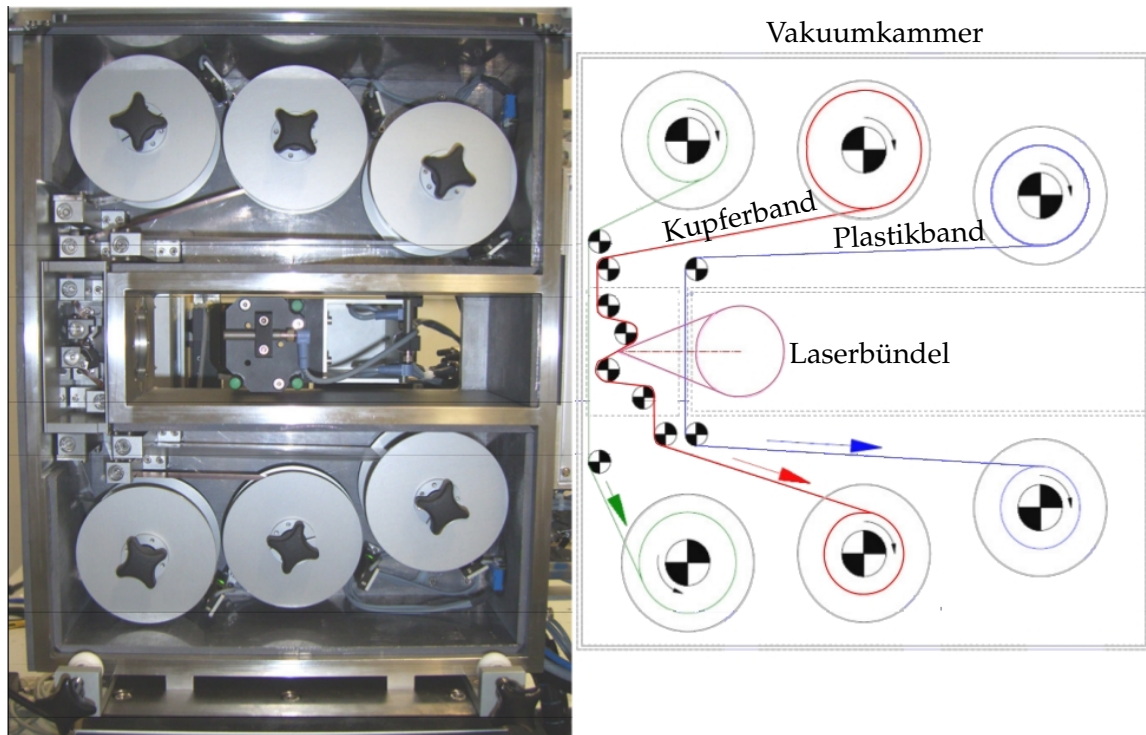
Während des Betriebs wird die Kammer auf  $10^{-2}$  mbar abgepumpt, um Absorption der fokussierten Laserimpulse durch Luftmoleküle zu verhindern. Das aufwändige Rollensystem zur Führung der einzelnen Bänder ist in der Skizze gut zu erkennen. Dort, wo der Laserimpuls das Kupferband trifft, entsteht ein Loch, weshalb das Bandsystem für Kupfer nötig ist, um eine frische Kupferoberfläche bei jedem Schuss des Lasersystems bereit zu halten. Da die

### 3.2. Erzeugung ultrakurzer Röntgenimpulse



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung der Röntgenerzeugung und des Anrege-Abtast-Experiments. Von links mittig kommen die Laserimpulse aus dem Verstärker (violett) und werden am Strahlteiler in den Anregearm (blau) und den Abtastarm (rot) geteilt. Nach der Erzeugung an der Kupferfolie wird die Röntgenstrahlung (grün) auf die Probe fokussiert. Die verwendete Optik ist in Unterabschnitt 3.3.1 beschrieben. Innerhalb der Bleiabschirmung (schraffiert) befindet sich zusätzlich eine konventionelle Röntgenquelle, die zur Charakterisierung statischer Proben benutzt werden kann. Abbildung entnommen aus Zamponi et al. [45].

### 3. Experiment



**Abbildung 3.2.:** Seitliche Ansicht der Laser-Plasmaquelle. Die Rollen mit den verschiedenen Bändern sind farblich gekennzeichnet. Ein dickes Plastikband (blau) schützt das Eintrittsfenster vor Kupferstaub, der bei der Röntgenerzeugung entsteht. Das Kupferband (rot) wird über ein System von kleineren Rollen geführt, ähnlich wie in einem alten Filmprojektor, um einen möglichst ruhigen Lauf des Bandes im Laserfokus zu gewährleisten. Das Austrittsfenster wird von einem weiteren dünneren Plastikband (grün) geschützt.

Röntgenimpulse nach Transmission durch das Band durch die Optik aufgesammelt werden, ist der Röntgenfluß etwas abgeschwächt im Vergleich zum Fluß, der von der Oberfläche des Bandes ausgeht [48]. Wenn die Impulse mit 1 kHz eintreffen und die resultierenden Löcher einen Durchmesser von  $10\text{ }\mu\text{m}$  haben muss das Band folglich mit mindestens  $1\text{ cm/s}$  bewegt werden damit jeder Laserimpuls eine neue Stelle auf dem Kupferband trifft. Empirisch hat sich mit diesen Werten ergeben, dass die mechanische Stabilität des Bandes gerade ausreicht, um fünf bis sechs mal das Band in der vollen Länge zu beschießen, bevor das Band durch die Löcher mechanisch instabil wird und reißt. Versuche mit  $10\text{ }\mu\text{m}$  dicken Bändern waren hingegen aufgrund der sehr viel höheren Reißhäufigkeit nicht praktikabel.

Prinzipiell ist die Kammer nicht auf Kupferbänder beschränkt und es können andere Materialien für die Röntgenerzeugung genutzt werden [49]. Alle anderen Wellenlängen neben Kupfer

### 3.2. Erzeugung ultrakurzer Röntgenimpulse

Laserimpuls Energie	5 mJ
Laserimpulsdauer	40 fs
Wiederholrate	1 kHz
Fokusedurchmesser	2,8 $\mu\text{m}$
Intensität im Fokus	$10^{18} \text{ W/cm}^2$
Röntgenphotonen (gesamt)	$4 \times 10^{10} \text{ } 4\pi \text{ sr s}^{-1}$
Röntgenphotonen (Probe)	$\approx 10^6 / \text{s}$
Röntgenimpulsdauer	<120 fs
Röntgendurchmesser (Probe)	30-200 $\mu\text{m}$

**Tabelle 3.1.:** Daten des Lasersystems und der Röntgenquelle, größtenteils entnommen aus [45]

$K\alpha$  sind allerdings nicht über die gleiche Röntgenoptik fokussierbar, wodurch der Photonenfluß auf der Probe kleiner ist.

#### 3.2.2. Physik der Röntgenplasmaquelle

Für die Interaktion von starken elektrischen Feldern mit metallischen Oberflächen hat sich die Theorie des „vacuum heating“ von Brunel [51] etabliert. Diese geht davon aus, dass hohe Absorptionsraten erreicht werden können, indem Elektronen aus dem Metall (oder einem scharf begrenzten überdichten Plasma) durch einen p-polarisierten Laserimpuls in einer Halbwelle des elektrischen Feldes in das Vakuum beschleunigt werden und anschließend mit der nächsten Halbwelle wieder auf die Metalloberfläche zurück beschleunigt werden. Die hochenergetischen Elektronen können dann analog einer klassischen Röntgenquelle Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung aus K-Schalen Ionisierung erzeugen [52].

Ungefähr 95 % des 5 mJ Impulses aus Unterabschnitt 3.1.1 wird auf ein 20  $\mu\text{m}$  dickes Kupferband fokussiert und wegen

$$v_{\text{osc}} = \frac{eE}{\omega m_e}, \quad (3.1)$$

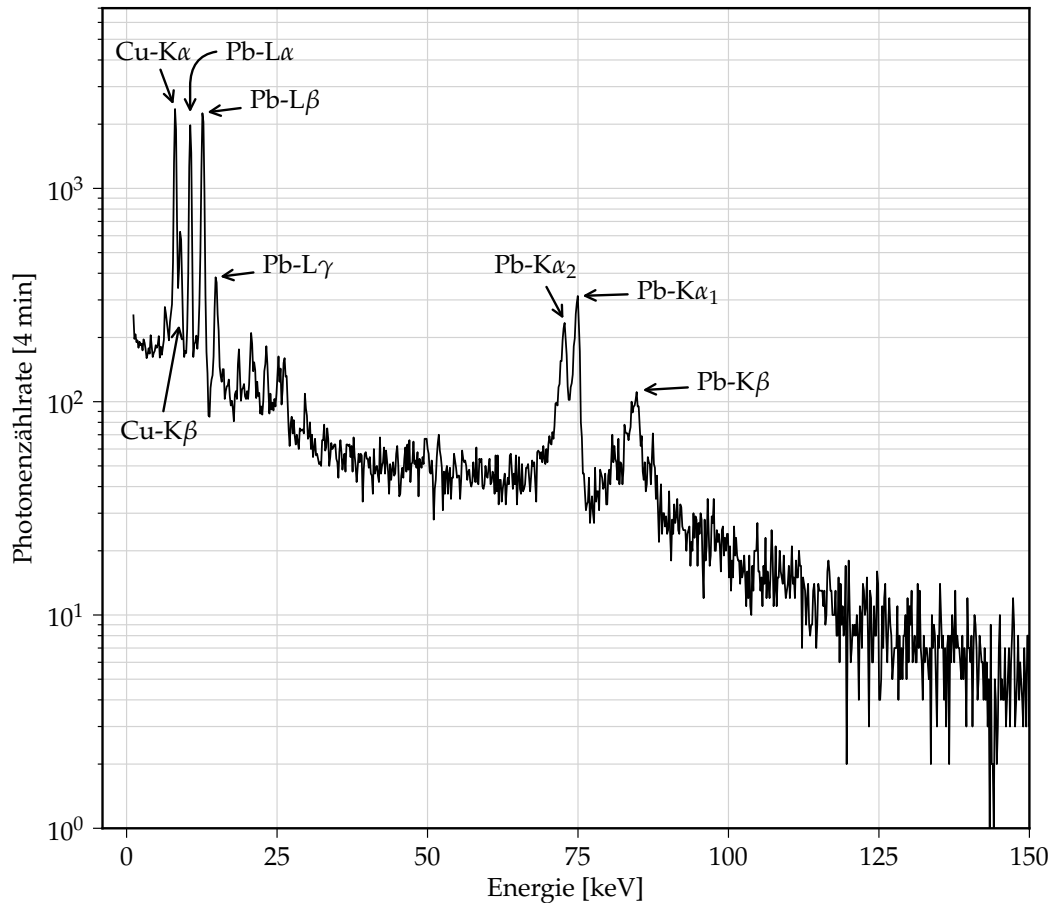
mit der Elektronenladung  $e$ , der elektrischen Feldstärke  $E$ , der Oszillationsfrequenz  $\omega$  und der Elektronenmasse  $m_e$ , ist die Geschwindigkeit der Elektronen gegeben. Die elektrische Feldstärke im Experiment kann über die Intensität (in  $\text{W/cm}^2$ ) bestimmt werden mit

$$E = \sqrt{\frac{2I}{\epsilon_0 c}}, \quad (3.2)$$

wobei  $\epsilon_0$  der elektrischen Konstante und  $c$  der Lichtgeschwindigkeit entspricht.

Bei der Fokussierung des Laserimpulses auf ein 20  $\mu\text{m}$  dickes Kupferband [53, 54] unter einem

### 3. Experiment



**Abbildung 3.3.:** Spektrum der Röntgenquelle außerhalb der Vakuumkammer mit einem Amptek CdTe-Detektor [50] gemessen. Die experimentell genutzten Cu-K $\alpha_1$  und Cu-K $\alpha_2$  Linien sind hier nicht einzeln aufgelöst. Die Kupfer Strahlung wird durch eine Öffnung der Bleiabschirmung auf die Probe fokussiert. Deutlich ist innerhalb des Bremsstrahlungskontinuums auch die Sekundäremission der Bleiabschirmung an den charakteristischen Blei Linien zu erkennen. Diese sind jedoch nur innerhalb der Bleiabschirmung nachweisbar und stellen somit keine Gefahr für Experimentatoren dar.



### 3.2. Erzeugung ultrakurzer Röntgenimpulse

Winkel von  $45^\circ$  auf einen Fleck mit  $2,8\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser ergibt sich mit obiger Leistung eine Intensität von  $\approx 10^{18}\text{ W/cm}^2$  und eine kinetische Energie der Elektronen von  $30\text{ keV}$ . Das reicht, um aus Kupfer Atomen ein innerstes  $1s$  Elektron herauszuschlagen, da die Bindungsenergie  $8,979\text{ keV}$  beträgt [55]. Durch die anschließende Besetzung dieses Energieniveaus von einem  $2p$ -Elektron wird charakteristische Kupfer  $K_\alpha$ -Strahlung<sup>10</sup> emittiert<sup>11</sup>. Die Röntgenimpulse, die durch diesen Prozeß des Vakuum-Heizens erzeugt werden, zeigen ein breites Spektrum von Bremsstrahlung, in dem die Kupfer  $K_\alpha$  und  $K_\beta$  Linien deutlich hervortreten (s. Abbildung 3.3) [56].

Für die Charakterisierung der Röntgenquelle kann die Energieverteilung der Elektronen abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass der Verlauf des Bremsstrahlungskontinuums sich verhält wie eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten [57, 58], lässt sich ihre Energie aus Abbildung 3.3 abschätzen mit

$$W \propto a \exp\left(-\frac{E}{k_B T_{\text{Brems}}}\right)$$

wodurch sich eine mittlere Elektronenenergie von  $k_B T_{\text{Brems}} \approx 28\text{ keV}$  [48] ergibt in guter Übereinstimmung mit obigem Wert.

Die Elektronentemperatur aufgrund der ponderomotiven Kraft wird auch durch eine Skalierungsfunktion ausgedrückt [59]. Fällt der Impuls schräg auf die Oberfläche, ist die Temperatur [60, 61]

$$T_e \propto (I\lambda^2)^\alpha,$$

mit der Wellenlänge  $\lambda$  und der Intensität  $I$  und dem Skalierungsparameter  $\alpha = 0,3 \dots 0,5$ , der von Parametern wie Einfallswinkel der Laserimpulse und der Plasmadichte abhängt [60, 62].

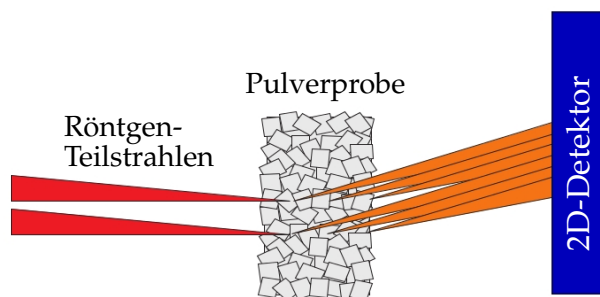
#### 3.2.3. Auflösungsbegrenzung

Die Summe über die Elementarzellen in 2.15 bedeutet für die praktische Anwendung, dass über die Ladungsverteilung in der Elementarzelle gemittelt wird. Bei materialbedingte Faktoren, wie die Nullpunkts-Fluktuationen, die quantenmechanisch aufgrund der Unschärferelation gegeben sind und auch bei einer Temperatur von  $0\text{ K}$  existieren, sowie die mit steigender Temperatur zunehmenden Vibrationen (Phononen), die in den Debye-Waller-Faktor eingehen, nimmt die Intensität im Reflex ab. Für Molekülstrukturfaktoren wurde der Faktor in Gleichung 2.8

<sup>10</sup>In der Röntgenphysik hat sich die Nomenklatur mit K,L,M für die in der Quantenphysik üblichen Energienniveaus  $n = 1, 2, 3, \dots$  aus historischen Gründen durchgesetzt. Das  $\alpha$  bedeutet, dass die Rekombination mit einem Elektron aus dem nächst-näheren Energieniveau ( $\Delta n = 1$ ) stattfindet.

<sup>11</sup>Die Energien sind  $8,0478\text{ keV}$  für  $\text{Cu } K\alpha_1$  und  $8,0278\text{ keV}$  für  $\text{Cu } K\alpha_2$ , bzw. Wellenlängen von  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5444\text{ \AA}$  und  $\lambda_{K\alpha_2} = 1,5406\text{ \AA}$

### 3. Experiment



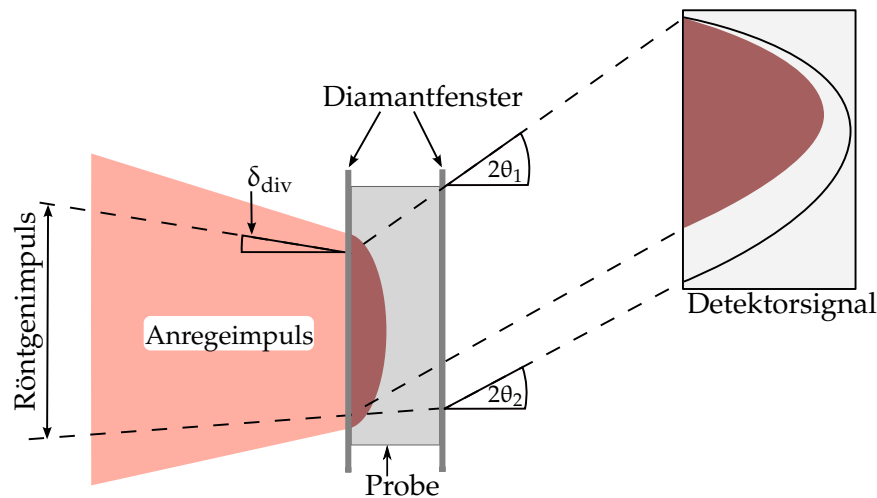
**Abbildung 3.4.:** Einfluß der Probendicke auf die Linienbreite eines Reflexes. Der Röntgenstrahl setzt sich aus vielen einzelnen ikonvergierenden Teilstrahlen zusammen, die an verschiedenen tiefen Stellen in der Probe gebeugt werden. Die zuerst gebeugten divergenten Teilstrahlen werden bei höheren  $2\theta$ -Winkeln gemessen als die späteren. Zeichnung aus [63].

angegeben und für die Atome in  $\text{LiBH}_4$  steht der Faktor in Tabelle 2.3. Da aber Änderungen der Reflexintensitäten gegenüber einer bekannten Struktur bei Raumtemperatur beobachtet werden sollen, wird im Folgenden angenommen, dass sich der Faktor nicht mehr signifikant ändert.

Durch das Experiment bedingte geometrische Faktoren können ebenfalls die Auflösung begrenzen. Zu diesen Faktoren zählen die Divergenz des Röntgenstrahls und die Probendicke sowie Ausleuchtung der Probe durch den Anregelaser. Der Einfluß der Divergenz für den beschriebenen Experimentaufbau kann anhand eines Beispiels abgeschätzt werden: bei einer Divergenz von 6 mrad und einer Probendicke von 250  $\mu\text{m}$  ergibt sich unter einem Winkel von  $22,8^\circ$  die Winkelbreite von  $0,55^\circ$  [63], d.h. Reflexe, deren Beugungswinkel sich um weniger als diese Winkelbreite unterscheiden, können nicht mehr einzeln aufgelöst werden.

Der Einfluß der begrenzten Eindringtiefe des Anregungsstrahls in eine dicke Probe auf einen Teil der gebeugten Intensität ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Einfach ausgedrückt ist die Probendicke ein entscheidender Faktor, der sowohl die Breite des Reflexes beeinflusst, als auch den Anteil der aus angeregten Elementarzelle stammenden Intensität auf einen Teilbereich der gesamten Winkelbreite des Reflexes eingrenzt. Diese Punkte sprechen für die Verwendung einer möglichst dünnen Probe. Allerdings nimmt dann die gebeugte Intensität insgesamt ab, was die Integrationszeit enorm erhöhen kann.

Beispielhaft sei hier für  $\text{LiBH}_4$  die Eindringtiefe eines 800 nm Impulses gegeben: Da die Photonenenergie mit 1,55 eV unterhalb der Bandlücke von  $\text{LiBH}_4$  liegt, findet Absorption so gut wie nicht statt. Die Eindringtiefe ist deshalb durch die Streuung an den Kristalliten im Pulver gegeben. Bei einer Kristallitgröße von  $\approx 10 \mu\text{m}$  kann der Streuprozess mit der Mie-Theorie abgeschätzt werden. Die Konzentration von  $\text{LiBH}_4$  ist in Pulverproben typischer Weise 80 %, was die Integrationszeit enorm erhöhen kann.



**Abbildung 3.5.:** Schematische Darstellung des durch geometrische Faktoren bedingten Röntgensignals für einen fiktiven Reflex mit Beugungswinkel  $2\theta$ . Die Divergenz des Röntgenimpulses führt zu den zwei Beugungswinkeln  $2\theta_{1,2} = 2\theta \pm \delta_{div}$ , die das gemessene Signal verbreitern. Des weiteren ist der Effekt der begrenzten Eindringtiefe des Anregimpulses gezeigt: eine Signaländerung im Gebiet der Anregung führt zu einer räumlich höher aufgelösten Signaländerung am Detektor (rot) zu höheren  $2\theta$  Winkeln hin.

der Rest ist Argon-Gas. Nach [64] ist die mittlere Streulänge, d.h. die Strecke, zwischen zwei Streuprozessen, ungefähr  $3,9 \mu\text{m}$ . Die Eindringtiefe liegt im Vergleich sicherlich höher, da die Streuung zum großen Teil in Vorwärtsrichtung erfolgt und die übrigen Streuwinkel eher klein sind. Dennoch ist die Eindringtiefe klein gegen eine typische Probendicke von  $\approx 600 \mu\text{m}$ .

### 3.2.4. Abschätzung der Impulslängen

Aufgrund von Streuung des primären (feldbeschleunigten) Elektrons auf dem Weg durch das Kupferband hindurch verzögert sich die Anregung der nachfolgenden Kupfer Atome, und der resultierende Röntgenimpuls wird länger. Allerdings ist eine Messung der Impulsdauer problematisch, da es in der Röntgenphysik keine Instrumente gibt, die auf der Femtosekunden-Zeitskala auflösen können. Man muß daher einen indirekten Weg wählen und möglichst schnelle Prozesse in Kristallen messen. Da zumindest der Anregimpuls bekannt ist, kann auf die Länge des Röntgenimpulses geschlossen werden durch Kreuzkorrelation des Anrege- mit dem Abtastimpuls (siehe dazu auch die Messungen an  $\text{LiBH}_4$  in Abbildung 4.7).

Wird für beide Impulse als zeitliches Profil eine Gaussfunktion angenommen, so addieren sich die Quadrate der Impulsdauern <sup>12</sup>. Aus der Gesamtdauer der Kreuzkorrelation und der Dauer

<sup>12</sup>Die Kreuzkorrelation ist eine Faltung, weshalb sich die Argumente der Gauss-Funktionen im Fourier-Raum

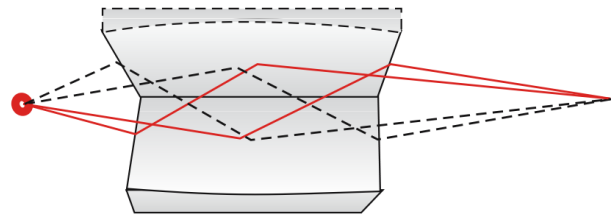
### 3. Experiment

des Anregimpulses kann die unbekannte Impulsdauer berechnet werden. Sind im Experiment die schnellsten Prozesse 120 fs lang und beträgt die Dauer des Anregungsimpulses 40 fs ergibt sich so für den Röntgenimpuls eine Dauer von  $\approx 113$  fs.

## 3.3. Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

### 3.3.1. Fokussierung

Die Kupfer  $K\alpha$  Photonen werden durch eine elliptische vielschichtige Optik auf die Probe fokussiert. Das Operationsprinzip der Optik ist in Abbildung 3.6 dargestellt (entnommen aus Bargheer et al. [66]). Die beiden senkrecht zueinander stehenden Platten bestehen aus einer Abfolge von Nickel und Kohlenstoff Lagen, die entlang der Länge der Optik so bemessen sind, dass sie immer die Bragg-Bedingung für Kupfer  $K\alpha$  Strahlung erfüllen. Entlang ihrer Länge sind die Platten gebogen, und die Schichtdicken variieren, um den sich ändernden Auftreffwinkel der Röntgenphotonen zu kompensieren. Aufgrund der Doppelreflexion werden die Photonen auf den Probenort fokussiert.



**Abbildung 3.6.:** Montel Multilayer Optik in Kirkpatrick-Baez Anordnung [65]. Aus der Quelle links werden die Photonen nach Doppelreflexion in den Fokus abgebildet.

Neben der Fokussierung hat der Einsatz einer Optik noch weitere Vorteile. So wird neben der Bremsstrahlung auch die Kupfer  $K\beta$  Linie unterdrückt und damit eine Verbreiterung der Reflexe vermindert und die Divergenz des Röntgenstrahls begrenzt.

### 3.3.2. Bestimmung des Zeitnullpunkts

Dem Zeitnullpunkt (ZNP)<sup>13</sup> kommt in einem ultraschnellen Anrege-Abtast Experiment eine zentrale Bedeutung zu. Nicht nur wird der Zeitpunkt bestimmt, an dem der Anregimpuls die Probe trifft, sondern der Abgleich der Messdaten verschiedener Messtage kann überhaupt erst mit Kenntnis des ZNP durchgeführt werden. Zu diesem Zweck werden während einer Messkampagne sowohl vor, als auch nach den täglichen Messungen die jeweiligen ZNP bestimmt. Für die spätere Auswertung wird, so sie sich denn unterscheiden, der Mittelwert beider Messungen als Nullpunkt festgelegt.

---

addieren.

<sup>13</sup>eng. „time delay zero“

### 3.3. Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

Die Bestimmung des ZNP erfolgt durch eine Kreuzkorrelationsmessung zwischen den beiden 800 nm Impulsen. Dafür wird im Abtast-Arm des Experiments der Laserimpuls mit Kupfergittern abgeschwächt. Diese Gitter erlauben eine Reduzierung der Laserleistung ohne eine temporale Verbreiterung. Gleichzeitig wird in der Vakuumkammer das Kupferband angehalten, sodass der Impuls ein Loch brennen kann, durch das er den gleichen Weg nehmen kann, den auch die Röntgenimpulse nehmen. Die Impulse aus beiden Armen werden anschließend räumlich in einem BBO-Kristall<sup>14</sup> überlagert und mittels eines Verschiebetisches im Anregungs-Arm zeitlich zueinander verschoben. Wenn die Impulse zeitgleich eintreffen, wird im BBO-Kristall die zweite Harmonische angeregt, welche mit einer einfachen Photodiode gut zu messen ist. Das Signal der Diode, aufgetragen über die Position des Verschiebetisches ergibt dann das Kreuzkorrelations-Signal und legt beim Maximalwert den ZNP des Tages fest.

Für den ZNP zwischen den Röntgenphotonen und Anregephotonen ergibt sich ein leicht verschobener Wert gegenüber dem täglichen Wert aus rein optischer Messung. Einerseits wird der Röntgenimpuls bei der Erzeugung verzögert und gedehnt, durch die Interaktion mit dem Kupferband. Andererseits ist für Röntgenphotonen der Brechungsindex von Diamant  $n \approx 1$ , während für die 800 nm Photonen  $n \approx 2.4$  ist, weshalb sie wegen des 20  $\mu\text{m}$  dicken Eintrittsfensters  $\approx 93$  fs später eintreffen. Mit der Bestimmung des ZNP aus den gemessenen Daten ergibt sich insgesamt eine Verschiebung von ca. 200 fs

#### Stabilität der Röntgenquelle

Es gibt vielfältige Faktoren, die für die Stabilität der Röntgenquelle eine Rolle spielen. Diese existieren auf allen Zeitskalen innerhalb eines Tages. Dies beginnt bei Schwankungen von Impuls zu Impuls und geht zu Schwankungen über mehrere Stunden hinweg. Um diese Schwankungen auszugleichen, können die im Folgenden beschriebenen Maßnahmen getroffen werden.

Die Intensität der Laserimpulse aus dem Verstärkersystem ist zwischen zwei Impulsen nicht konstant. Hier ergibt sich nur im Mittel eine gleichbleibende Intensität. Da zusätzlich zwischen den Impulsen die Position des Kupferbandes minimal verschoben sein kann, ändert sich die Röntgenintensität von Impuls zu Impuls. Durch eine Integrationszeit von mehreren Sekunden bis Minuten kann diese Schwankung ausgeglichen werden.

Abweichungen der Röntgenleistung über längere Zeitskalen, z.B. während eines Messtages, haben vor allem zwei Ursachen: Die zunehmende Verschmutzung der Wechselwirkungskammer mit Kupferstaub und die abnehmende Stabilität des Kupferbandes. Der Kupferstaub sammelt sich auf den schützenden Plastikbändern an und verringert die Transmission der 800 nm Erzeugungsimpulse und der Röntgenimpulse. Durch den Beschuss wird das Kupferband zunehmend

<sup>14</sup>Beta-Bariumborat-Kristall: doppelbrechender Kristall mit hoher optischer Nichtlinearität

### 3. Experiment

löchriger und verliert an mechanischer Stabilität, was zu einer Durchbiegung quer zur Laufrichtung führt. Damit schwankt aber die Position des Kupferbandes relativ zum Erzeugungsimpuls und die Röntgenausbeute fällt. Diese auf längeren Zeitskalen auftretenden Schwankungen der Röntgenintensität können durch eine spezielle Auswahl der Verzögerungspunkte abgemildert werden.

#### 3.3.3. Detektion

Der für die Messung der gestreuten Kupfer  $K\alpha$  Photonen verwendete Detektor ist ein Pilatus 1M von Dectris [67], der einen Silizium Photosensor mit einem CMOS<sup>15</sup>-Auslese Chip kombiniert. Mit diesem „Hybrid Pixel Detector“ können einzelne Photonen detektiert werden, bei sehr geringem Rauschen. Trifft ein Photon auf den Silizium Sensor (d.h. ein Pixel) werden  $N_{EL}$  Elektron-Loch Paare erzeugt, abhängig von der Ionisierungsenergie im Halbleiter,

$$N_{EL} = \frac{E_{Ph}}{E_{Ion}}. \quad (3.3)$$

Die Ionisierungsenergie in Silizium beträgt zwischen 3,62 eV und 3,65 eV [68], d.h. ein Kupfer  $K\alpha$  Photon erzeugt bis zu 2222 Ladungsträger. Die so erzeugte Ladung wird mittels einer angelegten Vorspannung zum CMOS-Chip geleitet, wo ein Verstärker das Signal auf ein paar Millivolt anhebt und in einen Komparator weiterleitet. Da der Verstärker das Signal linear verstärkt, kann im Komparator entschieden werden, ob das Signal einen voreingestellten Schwellenwert überschreitet und ein digitaler Zähler angeschaltet wird. Dieser Zähler gibt dann an, ob ein Photon mit ausreichender Energie das Pixel getroffen hat. Durch diesen zweigeteilten Ansatz können das Dunkelrauschen des Verstärkers, der Kriechstrom vom Sensor, sowie die Fluoreszenz-Hintergrundstrahlung von der Probe auf ein Minimum reduziert werden.

Zusätzlich dazu kann auch die Aufnahmezeit begrenzt und extern ausgelöst (über einen Trigger) werden. Dadurch kann der Detektor nur für ein kurzes Zeitfenster des Eintreffens der Röntgenimpulse scharf geschaltet werden, womit sich das Rauschen von kosmischer und radioaktiver Hintergrundstrahlung verringert. Das Auslösesignal hierfür wird vom Lasersystem geliefert, wodurch eine exakte Synchronisation mit den Impulsen möglich ist.

Die Messfläche des Detektors ist aus zehn Modulen zusammengesetzt, in zwei Spalten und fünf Reihen. Innerhalb eines Moduls befinden sich  $487 \times 195$  Pixel, mit einer Fläche von jeweils  $172 \times 172 \mu m^2$  und einer  $320 \mu m$  dicken Silizium Schicht. Die Dicke der Schicht ist nötig, damit eine hohe Quanteneffizienz (99% bei 8 keV) erreicht werden kann. Zwischen den Modulen ergibt sich bauartbedingt eine Lücke, in vertikaler Richtung siebzehn Pixel und in horizontaler Richtung sieben Pixel breit. Insgesamt ergibt sich eine Fläche von  $981 \times 1043 = 1\,023\,183$  Pixeln.

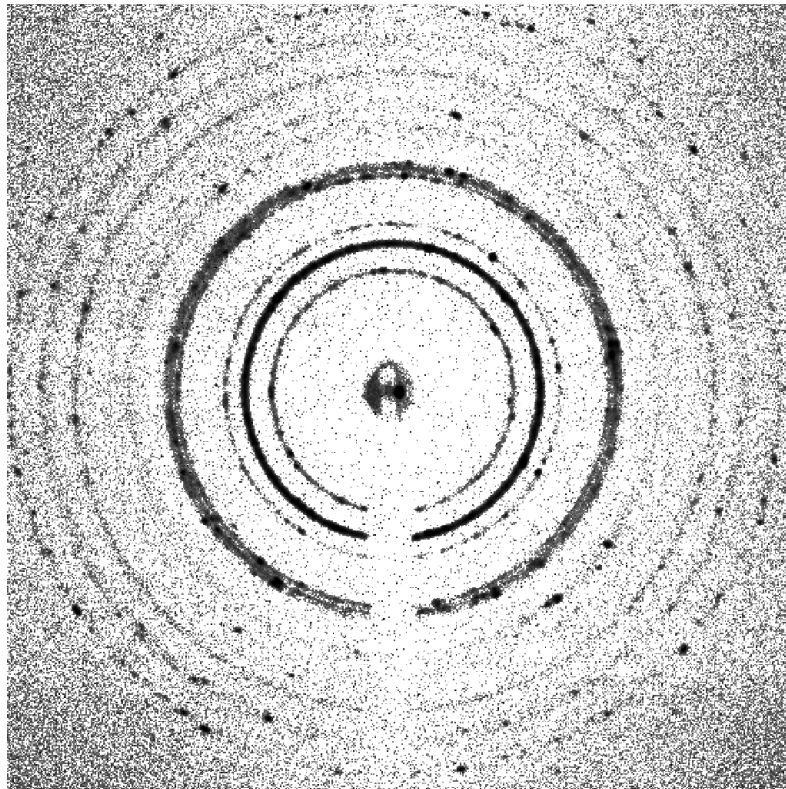
<sup>15</sup>CMOS: „Complementary Metal Oxide Semiconductor“

Der Schwellenwert kann von 3 keV bis 30 keV gewählt werden und gibt den Wert an, ab dem ein Photon gezählt wird. Im Experiment wurde der Schwellenwert auf die Hälfte der Kupfer  $K\alpha$  Energie gesetzt, damit Photonen, die ihre Energie auf zwei Pixel verteilen zuverlässig gezählt werden.

## 3.4. Probenkonfiguration

Die Messung von ultraschnellen Prozessen mittels Anrege-Abtast Technik und Röntgenbeugung ist mit verschiedenen präparierten Proben möglich, deren Unterschiede im Folgenden kurz vorgestellt werden.

### 3.4.1. Beugung an Pulverproben



**Abbildung 3.7.:** Beugungsbild einer Pulverprobe aus Ammoniumsulfat. In den Ringen sind hot-spots von größeren Kristalliten deutlich zu erkennen. Da in diesen hot-spots unter Umständen die kinematische Näherung nicht mehr gilt, sollten sie vermieden werden.

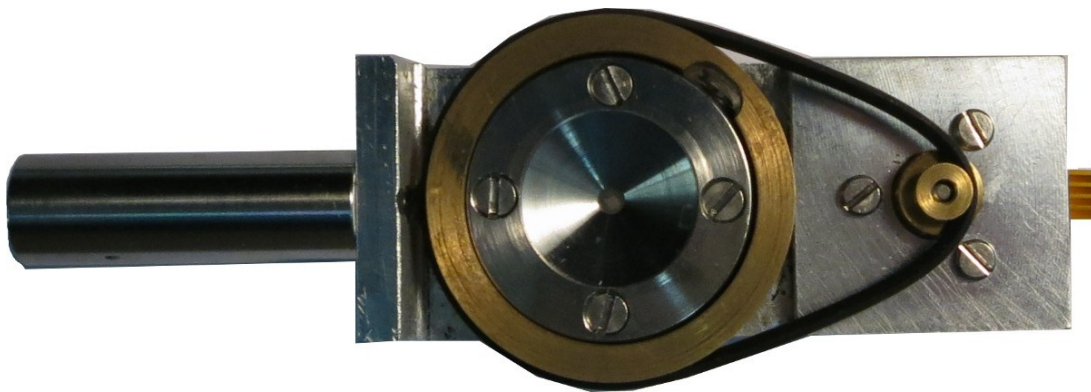
Ein Kristall kann immer zu Pulver verarbeitet werden und in dieser Form in einem Beu-

### 3. Experiment

gungsexperiment untersucht werden. Es kann oftmals unmöglich sein, einen Kristall in einer ausreichenden Größe für Einzelkristallmessungen zu züchten. Dann ist das Debye-Scherrer-Verfahren (d.h. an Pulverproben) [69] oftmals die einzige Möglichkeit ein Material zu vermessen. Auch für eine erste Abschätzung, ob eine Probe für eine experimentelle Untersuchung geeignet ist, d.h. ob ein Änderungssignal in einem Anrege-Abtast-Experiment vorhanden ist, kann diese Methode genutzt werden.

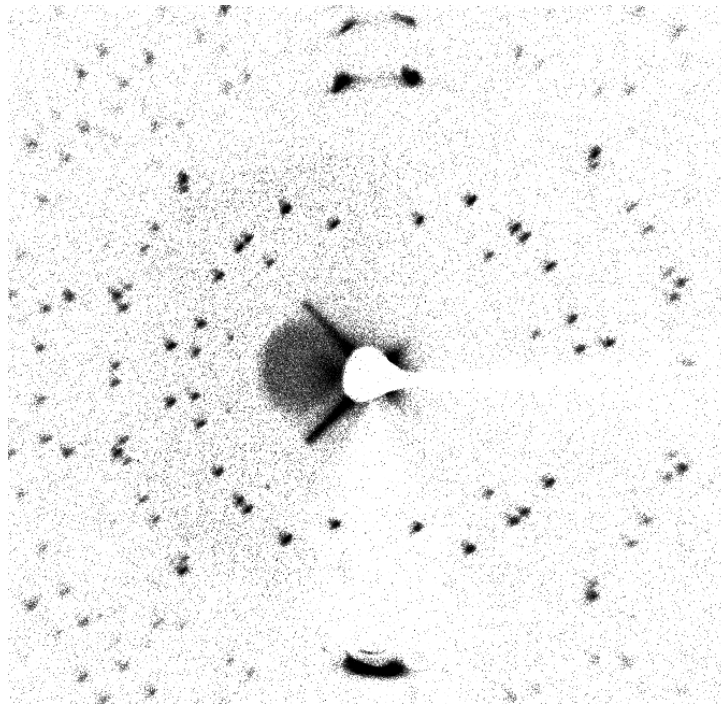
Da in Pulverproben eine große Vielfalt an zufällig verteilten Beugungsebenen gleichzeitig vorhanden ist, kann im Vergleich zur Einkristallmethode Zeit eingespart werden. Zusätzlich ist die gebeugte Intensität höher als in der Drehkristallmethode (siehe Unterabschnitt 3.4.3), weil immer Ebenen im Sinne der Beugungsbedingung richtig stehen und somit kürzer integriert werden kann [63]. Die Zusammensetzung in Pulverproben ist nicht immer homogen, d.h. es kann zu Abweichungen in der Kristallitgröße kommen, was bei größeren Kristalliten zu hot-spots auf den Beugungsringen führen kann.

Ein Beispiel für eine solche Messung ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass in den hot-spots die kinematische Beugungsbedingung nicht mehr gilt, sind sie möglichst zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde ein rotierender Probenhalter entwickelt, siehe Abbildung 3.8. Zusätzlich verringert sich mit diesem Probenhalter der Wärmeeintrag in die Probe, wenn die Rotationsachse neben dem Anregungspunkt liegt. Somit wird weniger Energie aus dem Anregeimpuls auf einem Fleck der Probe akkumuliert.



**Abbildung 3.8.:** Neu entwickelter rotierender Probenhalter mit Riemenantrieb zum gleichmäßigen Ausleuchten von Pulverproben in Transmission und Vermeidung von hot-spots. Bei  $\text{LiBH}_4$  wurde mit rotierender Probe gemessen, wodurch hot-spots vermieden wurden (siehe Abbildung 4.2).





**Abbildung 3.9.:** Beispiel für ein Beugungsbild eines rotierenden Kristalls. Es handelt sich hier um einen AS Kristall, mit einer Drehung um die leicht verkippte c-Achse des Kristalls.

#### 3.4.2. Beugung am Einzelkristall

Kann man Kristalle einer Substanz wachsen lassen bietet sich die Messung mit der Einzelkristall-Methode an. Hier können beispielsweise direkt die Entwicklung bestimmter Schwingungsmoden [70] oder durch Anregeimpulse induzierte Rotationen verfolgt werden [71].

Auch die Dynamik von Supergitter-Strukturen kann mit ultraschneller Röntgenbeugung untersucht werden. Zwar weisen diese wegen der periodischen Abfolge von Schichten eine vergleichsweise große Gitterkonstante auf, wodurch die Beugungswinkel klein werden. Durch dementsprechend gewählte höher indizierte Reflexe kann dennoch bei nennenswerten Winkeln gemessen werden. Da die Richtung in der die Schichten gewachsen sind bekannt ist, kann je nach Fragestellung eine Vorauswahl an Reflexen getroffen werden, um beispielsweise ultraschnelle atomare Deformationsprozesse sichtbar zu machen [72, 73].

#### 3.4.3. Beugung mit Drehkristallmethode

Die Messung einzelner Reflexe, wie oben beschrieben, kann ungünstig sein, da der Umfang an Strukturinformationen relativ gering ausfällt. Die Messung an mehreren verschiedenen Reflexen

### 3. Experiment

mit dieser Methode ist zeitaufwändig und bei photosensiblen Proben unter Umständen nicht möglich. Hier kann die Drehkristallmethode, die 1913 von de Broglie erstmals angewendet wurde, eine Alternative bieten [74].

Wird ein Kristall während der Beleuchtung mit Röntgenimpulsen mit konstanter Winkelgeschwindigkeit gedreht, gibt es immer wieder Stellen, an denen die Bragg-Bedingung erfüllt ist und ein Reflex gemessen werden kann. Dadurch kann in vergleichsweise kurzer Zeit ein ganzes Ensemble von Reflexen aufgenommen werden.

Ein Nachteil der Methode ist, dass die Intensität eines einzelnen Reflexes gegenüber der Einzelkristall-Methode abnimmt. Da die Probe gedreht wird, kann es passieren, dass während des Eintreffens eines Impulses für keine Ebene die Bragg-Bedingung erfüllt ist und Intensität im Beugungsbild verloren geht. Dennoch konnte auch für Femtosekundenexperimente die Tauglichkeit dieser Methode gezeigt werden (s. Freyer et al. [75]).

---

### Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid

---

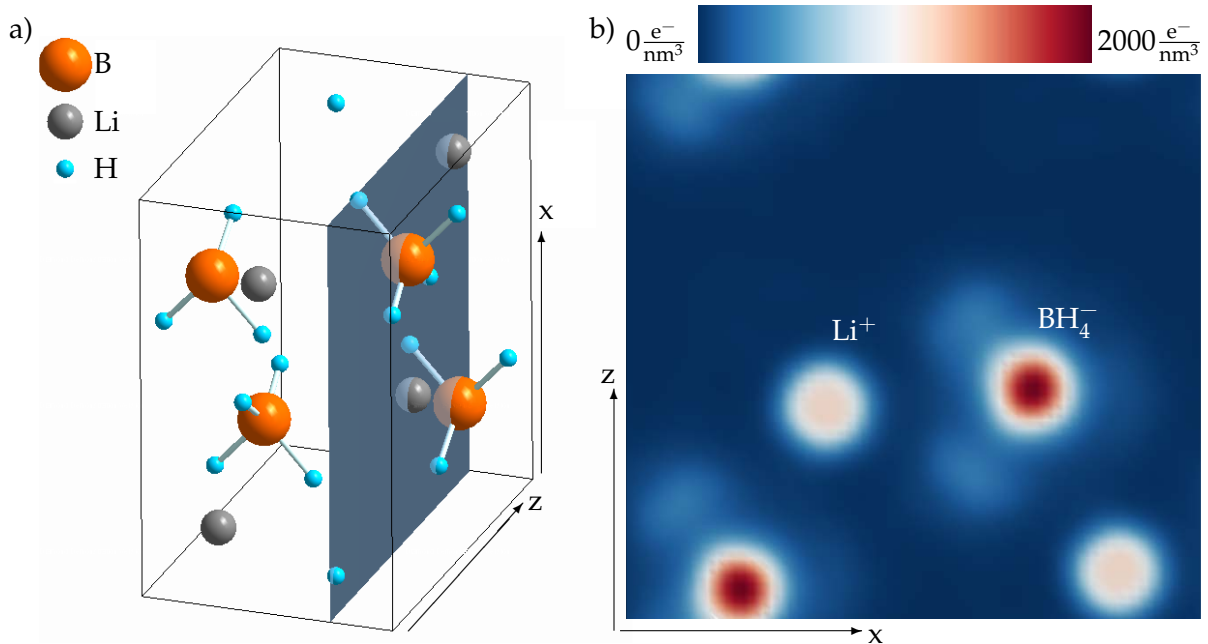
**W**IE in der Einleitung beschrieben, ist eine sorgfältige Probenauswahl unerlässlich bei einem Röntgenbeugungsexperiment, das die elektronische Polarisierung mit ultrakurzen Impulsen auflösen soll. Diese Grundvoraussetzungen sollen nach einer Vorstellung des Materials  $\text{LiBH}_4$  am Anfang dieses Kapitels einzeln erläutert werden. Daran anschließend wird die Aufbereitung der gemessenen Beugungsdaten erläutert, die zu einer dreidimensionalen Elektronendichteverteilung führt. Die Patterson- und die Maximum-Entropie-Methode (MEM), die bei der Auswertung der Elektronendichte genutzt worden sind, sind darauf folgend beschrieben. Eine Analyse der so gewonnenen Informationen zur zeitaufgelösten Entwicklung der Elektronendichte bildet dann den Abschluß des Kapitels.

#### 4.1. Eigenschaften von Lithiumborhydrid

Lithiumborhydrid ( $\text{LiBH}_4$ ) mit dem hohen Wasserstoff Masseanteil von 18,36 % ist für Forschung von Interesse als Prototypmaterial für künftige Wasserstoffspeichertechnologien [76, 77]. Zwar ist das Material 1940 das erste Mal synthetisiert worden [78] und seither oft Gegenstand von Untersuchungen [79–83], dennoch wurde erst kürzlich über die Kristallstruktur der verschiedenen Temperaturphasen diskutiert [20, 84, 85]. Auch die mikroskopischen Prozesse, die für die Desorption von Wasserstoff und die hohe Leitfähigkeit von Lithium Ionen im Material verantwortlich sind, bleiben ungeklärt [86].

Für die Werte der Kristallstruktur bei Raumtemperatur werden im Folgenden die Daten

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid



**Abbildung 4.1.:** Einheitszelle von  $\text{LiBH}_4$  mit Schnittfläche bei  $y_S = 1.11 \text{ \AA}$  und statische Elektronendichte  $\rho_{xz}(y_S)$  in dieser Schnittebene. (a) Die vier Formeleinheiten sind gut zu erkennen, bestehend jeweils aus  $\text{Li}^+$  und einer  $\text{BH}_4^-$  Gruppe. (b) Die Berechnung von  $\rho_{xz}$  erfolgte aus der als perfekt angenommenen in Soulié et al. [20] angegebenen Struktur.

aus [20] als Grundlage benutzt. Eine Darstellung der Kristalleinheitszelle von  $\text{LiBH}_4$  ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Das Material kristallisiert bei Raumtemperatur in der orthorhombischen Raumgruppe 62,  $\text{Pnma}$  (vgl. Abbildung 2.4) mit Einheitszellen Parametern  $a=0,718 \text{ nm}$ ,  $b=0,444 \text{ nm}$  und  $c=0,680 \text{ nm}$  und vier Formeleinheiten in der Einheitszelle. Stabilisiert wird die Substanz durch Ladungstransfer zwischen  $\text{Li}^+$  und  $\text{BH}_4^-$ , wodurch eine ionische Bindung zwischen diesen Gruppen entsteht [87, 88].

Die Proben stammen aus zwei verschiedenen Chargen (jeweils 95% Reinheit von Alfa Aesar und Katchem). Präpariert werden sie, indem das in den Chargen enthaltene Pulver fein gemahlen wird, wodurch Kristallite mit circa  $1 \mu\text{m}$  Durchmesser entstehen. Anschließend wird mit einem Druck von  $0,9 \text{ GPa}$  das Pulver in circa  $600 \mu\text{m}$  dicke Scheiben gepresst. Die Probenscheibe wird dann in einer kleinen luftdichten Probenkammer verschlossen, wobei an der Vorder- und Rückseite der Kammer  $20 \mu\text{m}$  dicke Diamantfenster den optischen Zugang erlauben. Aufgrund der hohen chemischen Reaktivität an Luft wird die gesamte Probenpräparation in einer glove-box unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

In dem Material ist Bor, das fünfte Element des Periodensystems, das schwerste der Verbindung. Dadurch ist der niedrigste Kontrast für ein einzelnes streuendes Elektron gegenüber

#### 4.1. Eigenschaften von Lithiumborhydrid

dem schwersten Ion ( $B^{6-}$ ) etwa 1:6. Zur Verfolgung einzelner Elektronen während eines Polarisationsvorganges ist dieser Kontrast ausreichend. Die Zusammensetzung ohne ein schweres Element stellt aber in der Hinsicht ein Problem dar, dass die gebeugte Intensität insgesamt klein ist. Dies muss durch entsprechend verlängerte Integrationszeiten kompensiert werden.

Eine Voraussetzung für den Nachweis der elektronischen Polarisation in einem Röntgenbeugungsexperiment ist, dass die Proben nicht resonant angeregt werden. Hierzu zählt die elektronische Anregung, d.h. der Transfer eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband. Nach der Zustandsdichte aus [89] (siehe Abbildung 4.17) und [84] beträgt die Bandlücke  $E_{\text{gap}} \approx 7 \text{ eV}$ . Eine Anregung über diese Lücke mit einem einzelnen Photon müsste daher mindestens eine Wellenlänge von  $\lambda_{\text{gap}} \approx 177 \text{ nm}$  haben, wohingegen hier aber Anregungsimpulse mit  $800 \text{ nm}$  benutzt wurden.

Davon abgesehen wäre eine Fünf-Photonen Absorption energetisch genug, um diese Bandlücke zu überwinden. Die Häufigkeit dieses Vorganges ist jedoch bei den experimentell gegebenen Umständen klein. Dies lässt sich nach Bloembergen [90] folgendermaßen abschätzen: Die sukzessiven Ordnungen der Störungsterme der Polarisation haben ein Größenverhältnis von

$$P^{(n+1)} / P^{(n)} \approx |E| / |E_{\text{at}}|, \quad (4.1)$$

mit der externen Feldstärke  $E$  sowie der inneratomaren Feldstärke  $E_{\text{at}}$ . Die inneratomaren Feldstärken haben typische Werte von  $3 \times 10^8 \text{ V/cm}$ , während die Anregungsintensität im Experiment 5% des gesamten Laserimpulses aus Unterabschnitt 3.1.1, etwa  $4,2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , betrug. Daraus ergibt sich für das Verhältnis der Feldstärken der Wert  $|E| / |E_{\text{at}}| \approx 4,9 \times 10^{-2}$ ; für die Anwendung der Störungsrechnung ein akzeptabler Wert.

Die geleistete Arbeit eines harmonischen elektrischen Feldes im Einheitsvolumen wird mit

$$W = \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} dt = 2\omega \text{Im } \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}^*, \quad (4.2)$$

berechnet, wobei  $T$  die Zeit angibt, über die das Feld wirkt. Da die Polarisationsterme von Feldstärken abhängen, die Absorption aber eine intensitätsabhängige Größe ist, ergibt sich für die durch Fünf-Photonen Absorption abgegebene Leistung  $L$  ein Term neunter Ordnung in Gleichung 1.1

$$L(I^5) = T \cdot W \approx T \cdot 2\omega \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}_{\text{NL}}^{(9)} = 2\omega T \cdot \epsilon_0 E^{10} \chi^{(9)}$$

und mit dem Verhältnis aus Gleichung 4.1 ergibt dies

$$L(I^5) \approx 2\omega T \cdot \epsilon_0 E (E/E_{\text{at}})^9 = 3,44 \times 10^{-16} \frac{\text{J}}{\text{cm}^3} = 4,64 \times 10^{-25} \text{ eV/V}_{\text{EZ}}, \quad (4.3)$$

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid

mit dem Volumen der Einheitszelle  $V_{EZ} = 216 \text{ \AA}^3$ . Mit dieser Leistung sind Fünf-Photonen Anregungen in den Elementarzellen, über die mit Röntgenbeugung gemittelt wird, sehr selten und können für die weitere Betrachtung vernachlässigt werden.

Elektronische Anregungen sind also sehr unwahrscheinlich, die Anregung molekularer Vibrationen, die das Polarisationsignal überdecken können, muss aber ebenfalls in Betracht gezogen werden. In der Literatur sind Infrarot- und Ramanspektren an  $\text{LiBH}_4$  gemessen worden [91–94], die für die höchsten Frequenzen der Biegeschwingungen einen Wert von  $\sim 2400/\text{cm}$  angeben. Im Vergleich dazu liegt der Anregungsimpuls mit einer Wellenzahl von  $12\,500/\text{cm}$  sehr weit entfernt und direkte Anregungen sind unwahrscheinlich.

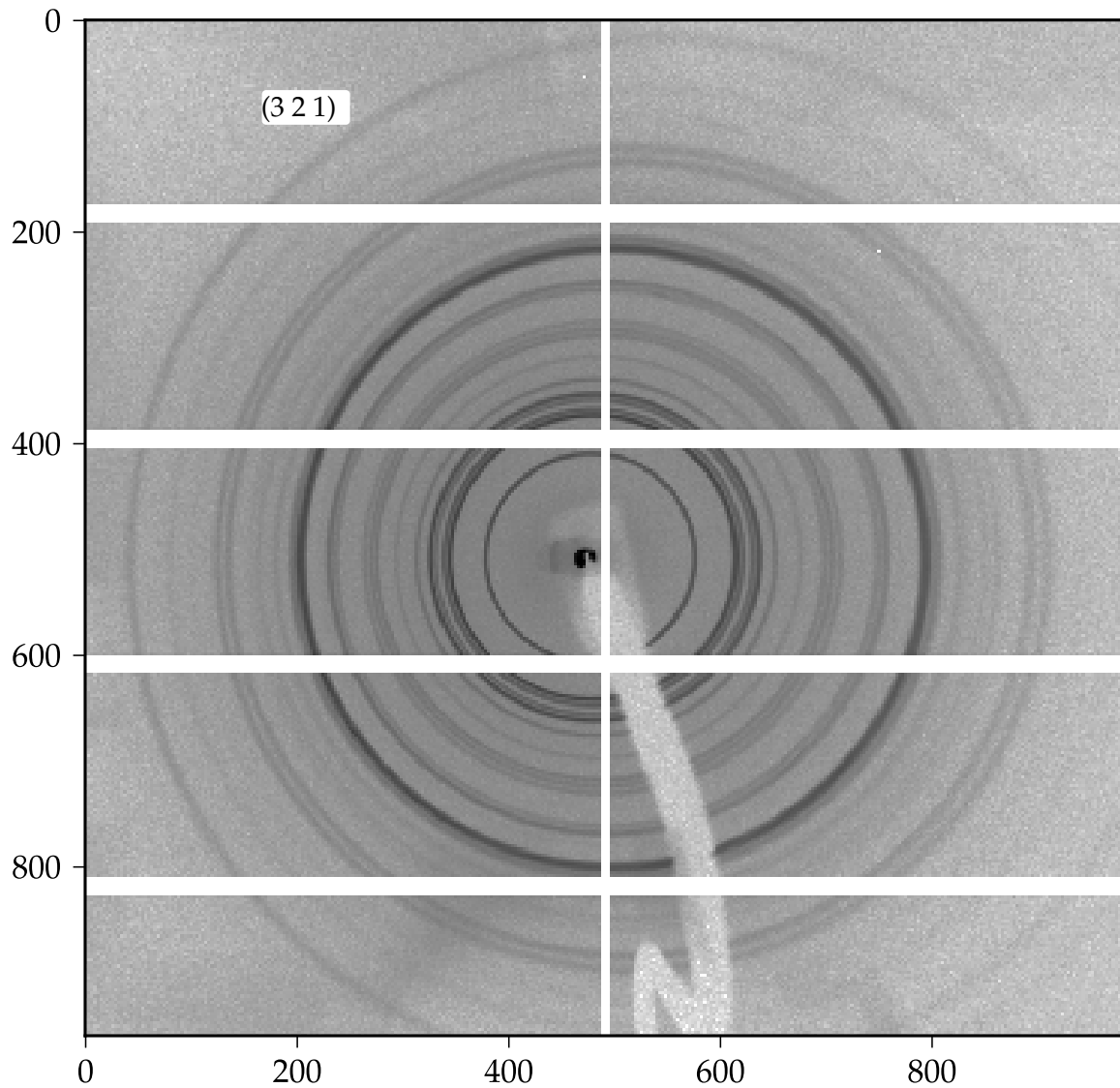
Eine weitere Möglichkeit, Vibrationen anzuregen, betrifft die impulsive stimulierte Ramanstreuung (ISRS) [95]. Hierbei kann eine Raman-aktive Schwingungsmoden angeregt werden, wenn deren Oszillationsperiode länger ist als die Dauer des Anregeimpulses. Der Anregeimpuls hat dann eine spektrale Bandbreite, die größer ist als die Frequenz der Schwingungsmoden. Durch die Kombination verschiedener Komponenten aus dieser Bandbreite kann dann stimulierte Ramanstreuung angeregt werden. Die im Experiment benutzten  $800 \text{ nm}$  Anregeimpulse haben eine Bandbreite, mit der Wellenzahlen bis zu  $300/\text{cm}$  angeregt werden können. Darunter fallen bei  $\text{LiBH}_4$  insbesondere die sogenannten externen Moden, die sich auf Schwingungen zwischen den Molekülgruppen  $\text{Li}^+$  und  $\text{BH}_4$  beziehen.

Die durch einen einzelnen Impuls stimulierte kohärente Vibration liegt in Molekulkristallen jedoch um  $10^{-4} \text{ \AA}$  (solange die Impulsintensität unterhalb der Zerstörschwelle liegt) [96]. Über ISRS können solche Vibrationen effizient angeregt werden, wenn wiederholt und synchron zur Vibrationsperiode mit kurzen Impulsen angeregt wird. Eine solche Abstimmung auf die Vibrationsperiode ist aber im Experiment nicht vorgenommen worden. Zusätzlich dazu sind die Intensitäten der externen Ramanmoden in  $\text{LiBH}_4$  stark temperaturabhängig und bei Raumtemperatur nur äußerst schwach vorhanden [92]. Dies spricht insgesamt dafür, dass ISRS in diesem Experiment keine Rolle gespielt hat.

### 4.2. Zeitaufgelöste Röntgendaten

Im Verlauf von drei Monaten sind täglich über sieben Stunden lang zeitaufgelöste Daten nach dem Anrege-Abtast Prinzip (Vgl. Unterabschnitt 3.1.2) von  $\text{LiBH}_4$  aufgenommen worden. Insgesamt ergeben sich dadurch 4318 auswertbare Bilder à  $140 \text{ s}$  Integrationszeit, also fast 168 Stunden. Die Integrationszeit von  $140 \text{ s}$  wurde neben der für die Auswertung notwendigen Intensität in den Ringen auch gewählt, um die Schwankungen der Röntgenquelle mit Perioden von einigen Sekunden auszugleichen.

Während der Röntgenexperimente wurde die Probe durchgehend rotiert, um eine möglichst



**Abbildung 4.2.:** Beugungsbild von  $\text{LiBH}_4$  von einem kompletten Messtag. Der äußerste Ring, durch den die maximale Auflösung gegeben ist, wird vom (3 2 1) Reflex unter  $58,27^\circ$  gebildet (die übrigen Ringe sind in Abbildung 4.3 aufintegriert und mit ihren Miller-Indices gezeigt). Die weißen Streifen entstehen durch den modularen Aufbau des Detektors (siehe Unterabschnitt 3.3.3).

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid

gleichmäßige Intensität der Beugungsringe, ohne hot-spots, zu gewährleisten (siehe auch Unterabschnitt 3.4.1). In Abbildung 4.2 ist das Ringmuster einer typischen  $\text{LiBH}_4$  Pulverprobe mit einer Integrationszeit von 7,7 Stunden zu sehen. Dies entspricht der Summe der Beugungsbilder eines kompletten Messtages.

Um Schwankungen der Röntgenintensität während eines Messtages auszugleichen, wurden die Messpunkte nicht in zeitlich-linearer Reihenfolge angefahren, sondern unzusammenhängend über den Tag verteilt. Die Messpunkte ergaben sich durch täglich geänderte Schrittweiten zwischen den Messpunkten und Offsets vom Zeitnullpunkt. Die Messpunkte wurden dann in alternierender und versetzender Reihenfolge (beispielsweise  $-500$  fs,  $100$  fs,  $-250$ ,  $300$  fs, etc.) angefahren. Ein Vorteil, der sich durch diese insgesamt hohe zeitliche Rasterdichte ergibt, ist die Abwägungsmöglichkeit zwischen zeitlicher Auflösung und Signalintensität, vermittelt durch mehr oder weniger starke Mittelung der Messdaten.

##### 4.2.1. Extraktion des Linienprofils und Normierung der Intensitäten

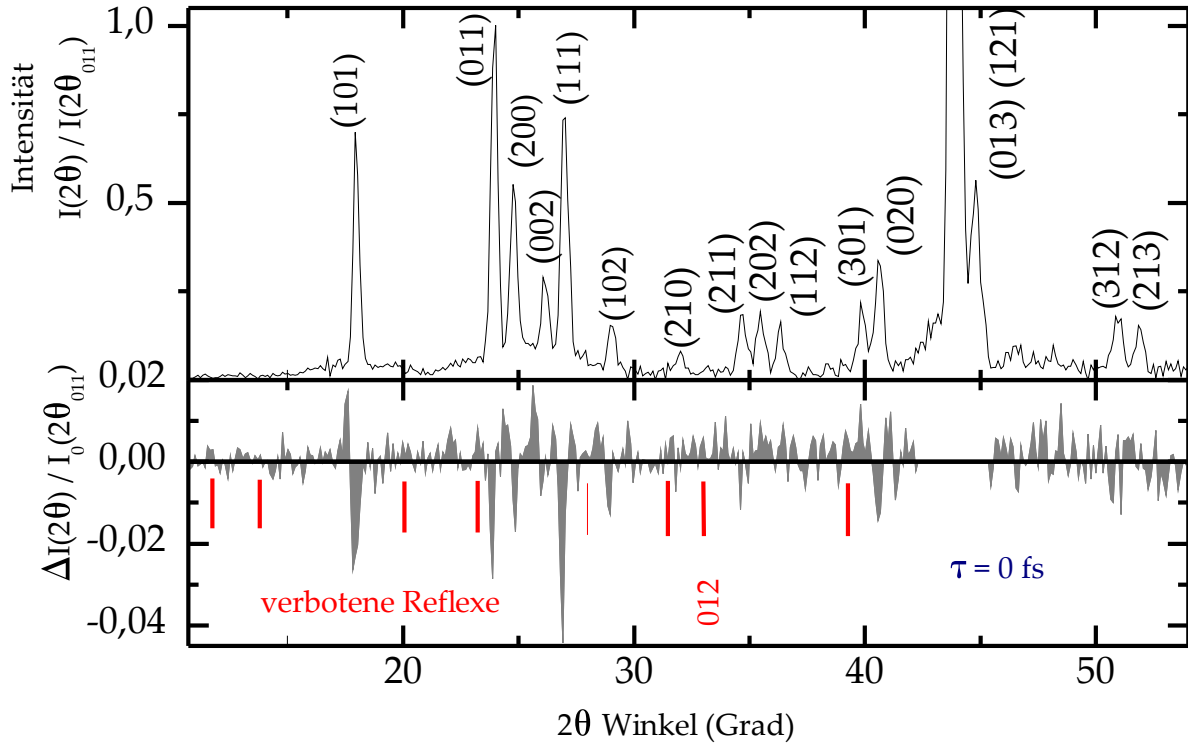
Um die gemessenen Beugungsringe den Gitterebenen des Kristalls zuordnen zu können, müssen sie entsprechend ihren Winkeln aufgetragen werden. Um über die Ringe korrekt zu integrieren wurde ein C++-Programm mit dem ROOT-Framework [97] entwickelt, dass diesen Schritt automatisiert. Innerhalb des Programms wird als erstes ein Minimierungsalgorithmus über fünf Parameter<sup>1</sup> benutzt, um die Variation in Versatz und Drehung von Probe zu Detektor auszugleichen. Die Minimierung errechnet die Abweichung der Beugungsringe von der Kreisform, die sich aus der Schnittfläche des Detektors mit dem Beugungskegel des Reflexes ergibt. Dies ist im Regelfall eine Ellipse. Wenn die Parameter bestimmt sind kann das Zentrum der Beugungskegel, bzw. der Ort des Primärstrahls abgeleitet werden. Dieser Ort ist dann die Stelle  $\theta = 0$ , von der aus die Öffnungswinkel der jeweiligen Reflexe bestimmt werden. Da die Diamantfenster des Probenhalters polykristallin sind, kann deren gut zu messender 220 Beugungsring als Referenz für die Güte der Minimierung und Genauigkeit der Beugungswinkel genommen werden. Als Resultat wird jedem Pixel  $p$  ein Beugungswinkel  $2\theta$  zugeordnet und anschließend die Intensitäten aufsummiert  $I(2\theta) = \sum_p I_p(2\theta)$ .

Anschliessend werden die Intensitäten der einzelnen Messpunkte normiert, um einen Vergleich untereinander möglich zu machen. Diese Normierung muss sorgfältig vorgenommen werden, da hier Fehler einen künstlichen Verlauf der Transienten vortäuschen würden, der von realen Effekten nicht zu unterscheiden wäre. Die erste Normierungsgröße ist die Gesamtintensität aller Reflexe einer Aufnahme. Unter der Annahme, dass die einzelnen Änderungen klein sind, gegenüber der Gesamtintensität, ergibt sich eine vergleichbare Intensität für alle

---

<sup>1</sup>Die Parameter sind:  $x, y$  Koordinate des Kegelmittelpunktes, horizontale und vertikale Verkipfung  $\eta, \epsilon$  und Entfernung Probe-Detektor  $d$ .





**Abbildung 4.3.:** Normierte Intensitäten sowie die Intensitätsänderungen  $\Delta I$  zum Verzögerungszeitpunkt  $\tau = 0$  aufgetragen über Beugungswinkel  $2\theta$ . In rot sind die Stellen gekennzeichnet, an denen die Bragg-Bedingung erfüllt ist, die entsprechenden Reflexe aber symmetriebedingt nicht auftreten sollten, es hier aber tun.

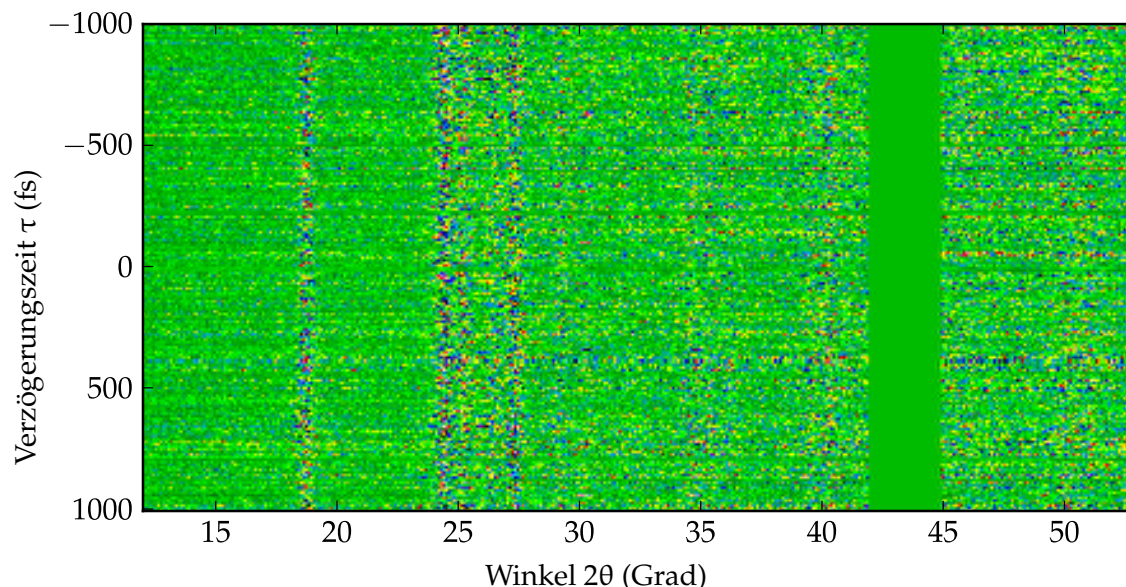
betrachteten Bilder, unabhängig von individuellen Intensitätsschwankungen. Das Ergebnis dieser Prozedur zeigt Abbildung 4.3.

Hieran anschliessend wird die zeitabhängige Änderung der Intensität eines Reflexes gegenüber seinem Mittelwert zu Zeiten  $t < 0$  ermittelt. Um schließlich einen quantitativen Wert für die Größe der Intensitätsänderungen zu erhalten, werden alle Reflexe auf den Mittelwert der Intensitäten bei  $t < 0$  des (0 1 1) Reflexes normiert, da dieser als stärkster Reflex eine wichtige Bezugsgröße darstellt. Trägt man die Intensitätsverteilung entsprechend ihrer Verzögerungszeit übereinander, ergibt sich Abbildung 4.4.

Da die experimentell ermittelten Intensitäten mit verschiedenen Rauschquellen überlagert sind, muss aus den vielen Einzelbildern noch eine geeignete Mittelung gefunden werden. Zu den Rauschquellen zählen hauptsächlich die Schwankungen der Röntgenquelle sowie das Schrotrauschen (engl. shot noise).

Die Schwankungen der Röntgenquelle gehen auf kleine Variationen der Laserleitung und

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid



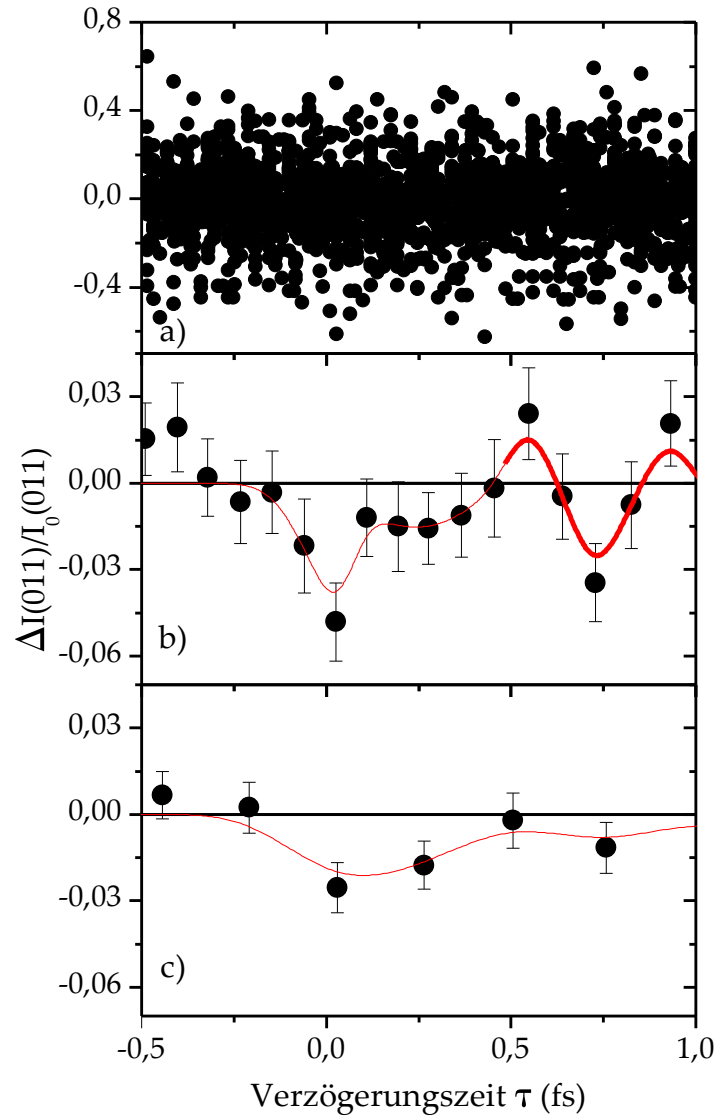
**Abbildung 4.4.:** Übersicht über alle gemessenen Daten im Zeitraum  $-1$  ps bis  $1$  ps. Jede Zeile entspricht einer Aufnahme von  $140$  s. Im Bild sind insgesamt  $2848$  Aufnahmen, die jeweils auf die Gesamtintensität der Ringe normiert wurden. Bei einigen Winkeln sind Streifen zu erkennen, die daher rühren, dass Reflexe mit einer gegenüber dem Untergrund vergleichsweise hohen Intensität  $I$  mit dem Faktor  $\sqrt{I}$  schwanken. Der kleinste zeitliche Abstand zwischen zwei Zeilen beträgt etwa  $3$  fs. Der Bereich zwischen  $43^\circ$  und  $45^\circ$  wurde entfernt, da hier die Änderungen auf der Diamantlinie kleinere Änderungen anderer Reflexe im Farbspektrum überlagern würde.

-richtung zurück, die entstehen wenn das Lasersystem nicht hundertprozentig gegenüber der Umwelt abgeschirmt ist. Dies verändert die Produktion von Röntgenphotonen bei jedem Impuls, da bei der Interaktion mit dem Kupferband die Leistung und die Position des Fokus des Laserimpulses schwankt. Diese Schwankungen können durch Integrationszeiten über viele Impulse hinweg ausgeglichen werden. Da im Experiment typische Zeiten bei Minuten liegen ist diese Art des Rauschens unproblematisch.

Das Schrotrauschen hingegen entsteht bei jedem Messprozess, bei dem einzelne Quanten (hier Photonen) gemessen werden, und lässt sich nicht vermeiden. Der Signal-Rausch (SR) Abstand beträgt dann

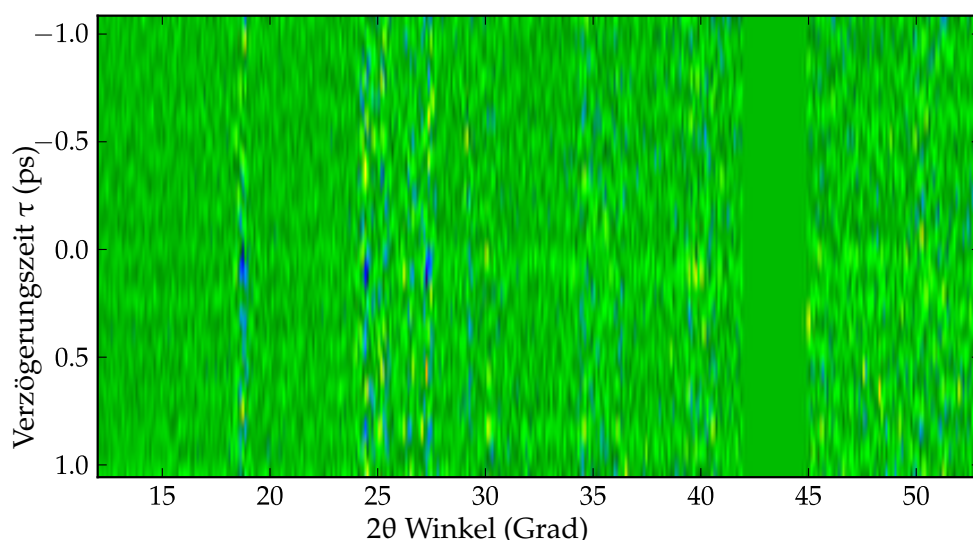
$$SR = \frac{n}{\sqrt{n}} = \sqrt{n},$$

mit der Anzahl an Ereignissen  $n$ . Das bedeutet auch, dass mit einer Mittelung das Signal-Rausch Verhältnis steigt. Mittelt man vier gleichartige Messpunkte oder misst einen viermal länger, verbessert sich das Signal um den Faktor zwei. Eine Darstellung von verschiedenen Mittelungsgraden und der davon abhängenden Signalstärke ist in Abbildung 4.5 zu sehen.



**Abbildung 4.5.:** Verschiedene Mittelungsgrade der normierten Intensität an (011) demonstriert [verschiedene Achsenskalierung bei a) gegenüber b) und c)!]. a) alle 2448 gemessenen Intensitätsänderung im Zeitraum  $-0,5$  ps bis  $1$  ps aus Abbildung 4.4 aufgetragen über die Verzögerungszeit  $\tau$ . Die Abstände zwischen zwei Punkten sind kleiner als die mögliche Zeitauflösung, weshalb eine Mittelung über mehrere hundert noch keine Verschlechterung der Zeitauflösung beinhaltet. b) Mittelung von 120 Punkten aus a), mit mittlerem Fehler als Fehlerbalken. Der Punktabstand entspricht einer Zeitauflösung von circa 87 fs. c) Mittelung von 320 Punkten. Die Fehlerbalken nehmen weiter mit  $\sqrt{N}$  ab, während das Signal-Rausch Verhältnis sinkt. Bei diesem Punktabstand von 241 fs ist die Auflösung niedriger als experimentell möglich.

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid



**Abbildung 4.6.:** Alle Daten aus Abbildung 4.4 gemittelt wie in Abbildung 4.5b. Das Rauschen hat deutlich abgenommen und die Änderungen der Reflexintensitäten sind auf den Hauptreflexen gut zu erkennen.

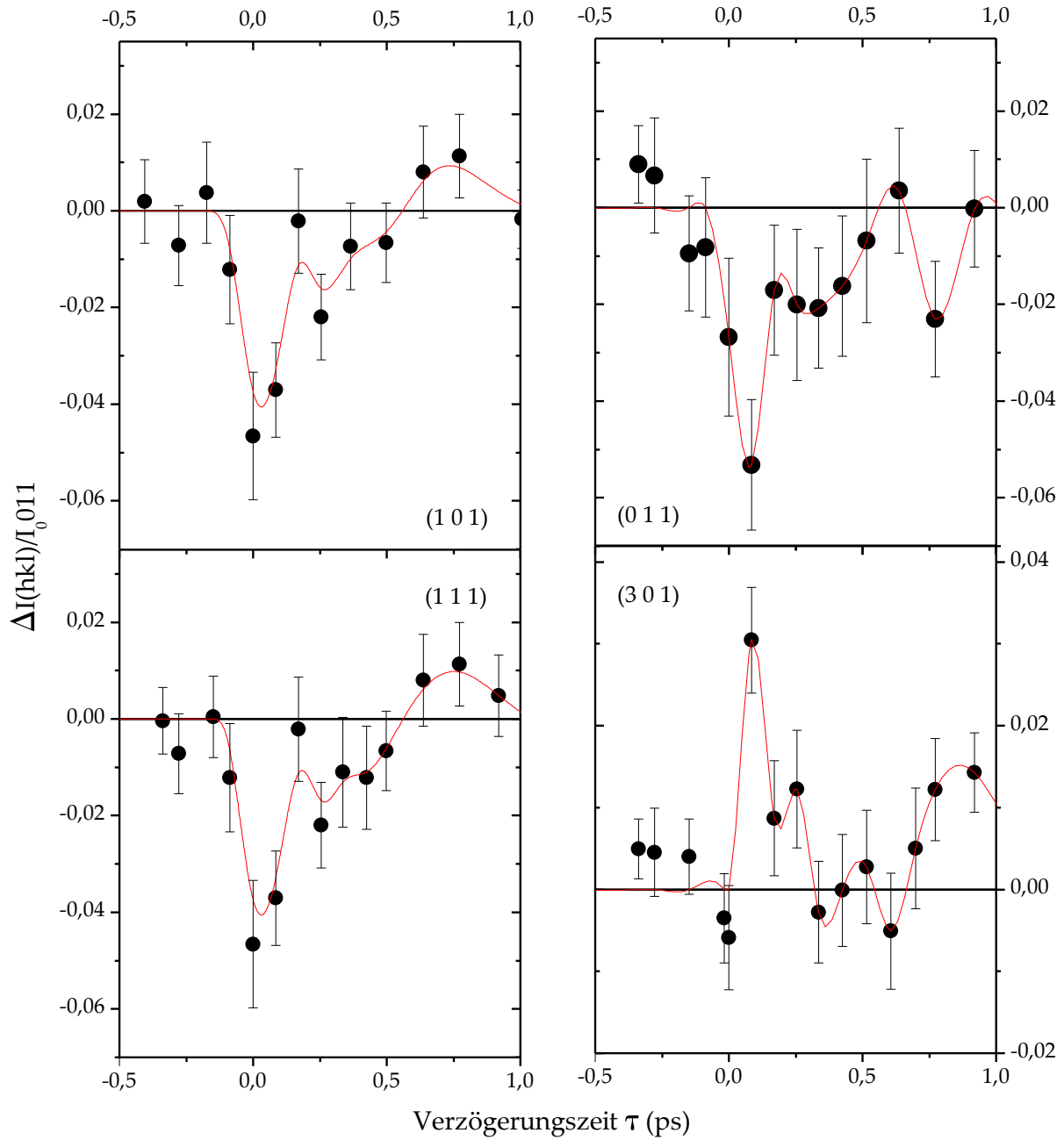
##### 4.2.2. Grundlegende Aussagen zu den Messdaten

Eine erste Einschätzung zeigt, dass die Winkelposition der Beugungsringe innerhalb der experimentellen Genauigkeit von  $0,4^\circ$  konstant bleibt. Das bedeutet, dass sich die Gitterkonstanten des Kristalls nicht ändern, also  $a$ ,  $b$  und  $c$  konstant bleiben. Dies ist ein erwartbares Ergebnis, da Änderungen an den Gitterkonstanten den ganzen Kristall durchwandern müssen, was höchstens mit Schallgeschwindigkeit passieren kann. Die Schallgeschwindigkeit ist jedoch kleiner<sup>2</sup> als  $9 \text{ nm/ps}$  und daher so langsam, dass eine solche Ausbreitung innerhalb des Messbereichs von  $3 \text{ ps}$  nur circa vier Elementarzellen umfasst. Außerdem relaxierte die Struktur innerhalb der Messperiode von einer Millisekunde, da sonst bei Verzögerungszeiten kleiner Null eine Signaländerung gegenüber der Ausgangsstruktur zu sehen gewesen wäre.

Wichtig zu bemerken ist aber, dass nicht nur alle ursprünglich bekannten Reflexe eine Intensitätsänderung erfahren, mit bis zu  $4\%$ , sondern das aus Gründen der Symmetrie verbotene Reflexe für Verzögerungszeiten größer Null auftauchen. Die Symmetrie muss also, während der intensive Laserimpuls auf die Probe wirkt, gebrochen sein; ein Umstand, auf den in Unterabschnitt 4.3.2 noch eingegangen wird.

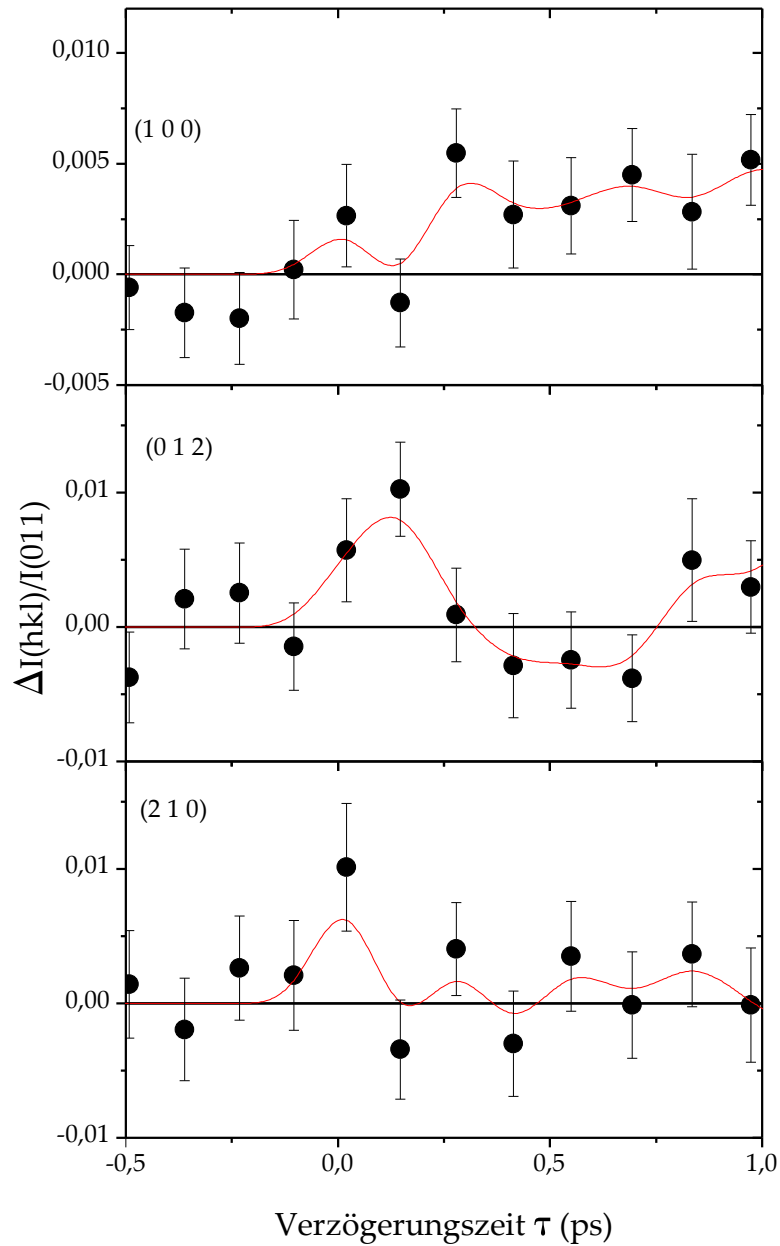
Die Transienten der Hauptreflexe von  $\text{LiBH}_4$  zeigen bei gleichzeitigem Eintreffen von Anregungs- und Abtastimpuls (time delay zero) einen schnellen starken Intensitätsausschlag, gefolgt von

<sup>2</sup>In Silizium wird ein Wert von  $8,9 \text{ km/s}$  erreicht. Da  $\text{LiBH}_4$  jedoch kein monoatomarer Kristall ist, sind die Geschwindigkeiten wohl deutlich niedriger



**Abbildung 4.7.:** Transienten der normierten Intensitäten von den vier Reflexen (1 0 1), (0 1 1), (1 1 1) und (3 0 1) als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  (die roten Linien dienen der optischen Führung.) Diese Reflexe zeigen die deutlichste Intensitätsänderung bei der Verzögerungszeit  $\tau = 0$ , mit kleineren Signalen zu längeren Verzögerungszeiten.

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid



**Abbildung 4.8.:** Transienten einiger verbotener Reflexe mit Mittelungsgrad wie in Abbildung 4.7. Die Intensitätsänderungen dieser Reflexe sind kleiner als bei den erlaubten Reflexen, zeigen aber bei Verzögerungszeit  $\tau = 0$  einen vergleichbaren kurzen Ausschlag. Zu höheren Zeiten ist bei den meisten Verbotenen jedoch eine Zunahme der Änderung zu beobachten, die unabhängig vom Verlauf der erlaubten Reflexe statt findet. Die physikalische Interpretation dieser Reflexe ist nicht trivial und kann nur rudimentär erfolgen (siehe Text).

kleineren Änderungen zu größeren Verzögerungszeiten. Primär handelt es sich hier demnach um einen ultraschnellen, reversiblen Prozeß, der durch die Impulslänge des Röntgenimpulses mit circa 120 fs auflösungsbegrenzt ist.

Die sekundären Transienten zu längeren Zeiten sind für genaue Analysen schwerer zugänglich, da das Signal-Rausch Verhältnis deutlich schlechter wird. Hier kann bestenfalls mit der MEM auf prinzipielle Vorgänge in der Probe geschlossen werden.

### 4.2.3. Berechnung der Elektronendichte

Die Änderung der gebeugten Röntgenintensität  $\Delta I_{hkl}(t)/I_{011}^0$  für die jeweiligen  $hkl$  Beugungsebenen lässt sich auf eine Änderung des Strukturfaktors beziehen:

$$\frac{\Delta I_{hkl}(t)}{I_{011}^0} \propto \frac{|F_{hkl}(t)|^2 - |F_{hkl}^0|^2}{|F_{011}^0|^2} \quad (4.4)$$

mit dem durch das äußere Feld modifizierten Strukturfaktor  $F_{hkl}(t)$  und dem bekannten Strukturfaktor  $F_{hkl}^0$  des unangeregten Kristalls.

Da die Strukturfaktoren komplexe Zahlen sind, besitzen sie sowohl Amplitude als auch Phase. Für eine korrekte Bestimmung der transienten Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  über eine Fourier-Transformation der Strukturfaktoren ist die Kenntnis beider Werte notwendig. Allerdings ist im Experiment nur die Intensität messbar, also das Betragsquadrat der Strukturfaktoren und demnach keine Phase. Da aber die Ausgangsstruktur inversionssymmetrisch ist, können alle Phasen nur die Werte 0 und  $\pi$  annehmen, d.h. die Strukturfaktoren liegen auf der reellen Geraden. Dieser Umstand kann bei der Berechnung der transienten Modifikationen der Ladungsdichteverteilung wie folgt genutzt werden. Der elektrische Feldvektor des Anregeimpulses  $\mathbf{E}(t)$  hat für jeden Kristalliten in einer Pulverprobe eine bestimmte Orientierung in Bezug auf die Kristallachsen. Es folgt daher, dass die transiente Änderung der Elektronendichte im Kristallit  $i$  in einen symmetrieerhaltenden, inversionssymmetrischen Teil sowie einen symmetriebrechenden Teil getrennt werden kann:

$$\Delta \rho_i(\mathbf{r}, t) = \Delta \rho_i^{\text{sym}}(\mathbf{r}, |\mathbf{E}(t)|) + \Delta \rho_i^{\text{asym}}(\mathbf{r}, \mathbf{E}(t))$$

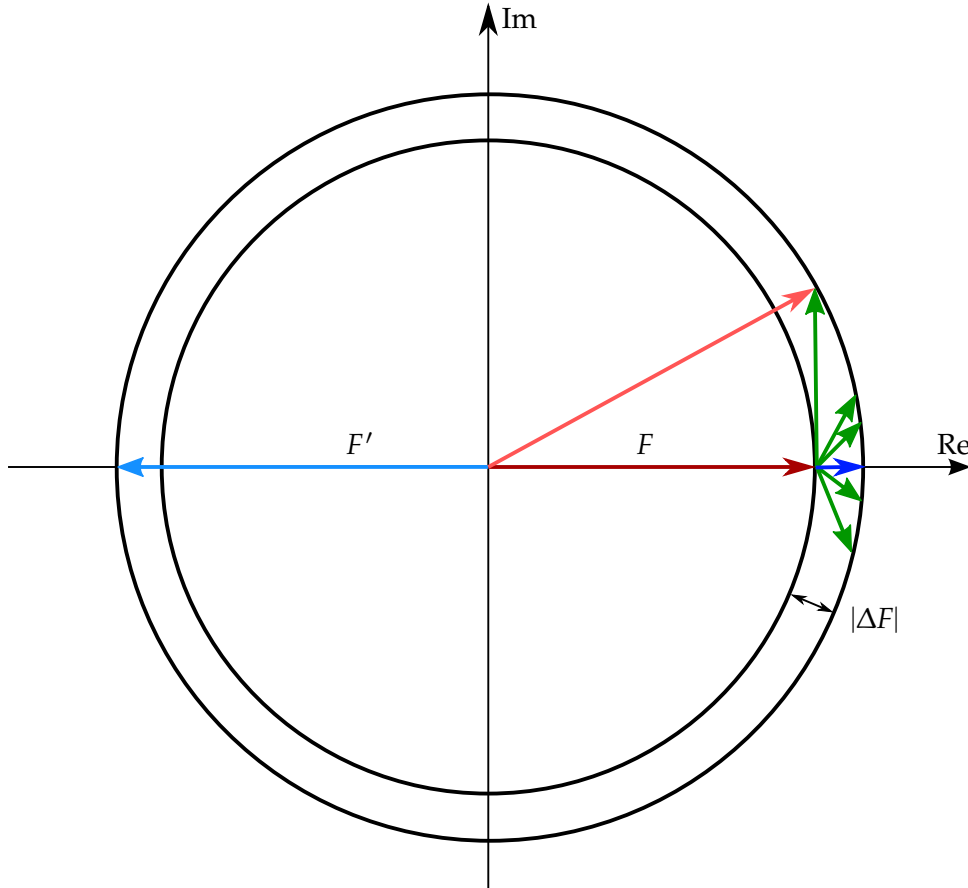
Der symmetrieerhaltende Term hängt nur von  $|\mathbf{E}(t)|$  ab, d. h. er ist in jedem Kristallit gleich. Aufgrund der zufälligen Verteilung der Kristallachsen im Pulver ist die relative Ausrichtung zum Feldvektor isotrop. Der symmetrieerhaltende Term ist dann die Änderung der Elektronendichte

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid

gemittelt über alle Kristallite:

$$\Delta\rho^{\text{sym}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta\rho_i(\mathbf{r}, t) \quad (4.5)$$

In dieser Mittelung fällt der asymmetrische Term heraus, da für jeden Kristalliten  $a$  mit  $\Delta\rho_a^{\text{asym}}(\mathbf{r}, \mathbf{E}(t))$  ein anderer Kristallit  $b$  existiert mit  $\Delta\rho_b^{\text{asym}}(\mathbf{r}, \mathbf{E}(t)) = -\Delta\rho_a^{\text{asym}}(\mathbf{r}, \mathbf{E}(t))$ . Daraus folgt, dass  $\Delta\rho^{\text{sym}}(\mathbf{r}, t)$  die Symmetrien der Ausgangsstruktur behält und die Phasen hier für die Auswertung bekannt sind.



**Abbildung 4.9.:** Schematische Darstellung einer möglichen Änderung eines Strukturfaktors. Der ursprüngliche Strukturfaktor  $F$  (dunkelrot) liegt aufgrund der Inversionssymmetrie auf der reellen Achse und sein Betrag spannt den inneren Kreis in der komplexen Ebene auf. Die möglichen Änderungen des Strukturfaktors  $\Delta F$  (grüne Pfeile) verbinden den Endpunkt des ursprünglichen mit dem neuen Strukturfaktor (hellrot). Bei symmetrischer Änderung der Elektronendichte  $\Delta\rho^{\text{sym}}$  liegt  $\Delta F$  auf der reellen Achse (blau).



Die möglichen Änderungen eines Strukturfaktors sind in Abbildung 4.9 skizziert. Prinzipiell würde hier eine Phasenänderung um  $\pi$  auf den neuen Strukturfaktor  $F^*$  führen (hellblauer Pfeil in Abbildung 4.9), ist aber unwahrscheinlich, da dann  $\Delta F \approx -2F$  sein müsste. Aber aufgrund der Messdaten gilt  $|\Delta F| \ll |F|$ . Ergo kann für die Auswertung der symmetrieerhaltenden Änderungen die gleiche Phase benutzt werden wie für die Ausgangsstruktur.

## 4.3. Auswertungsmethoden

### 4.3.1. Grundlagen der Patterson Methode

Veröffentlicht 1935 gilt die Patterson-Funktion (PF) als eine der wichtigsten Entdeckungen der Röntgenphysik [98, 99]. Eine ausführliche Herleitung der PF und eine Darstellung der Anwendung in Bezug auf Beugung in Pulverproben werden in [100, 101] gegeben.

Die PF ist definiert als Autokorrelationsfunktion der Kristall-Elektronendichte  $\rho$

$$P(\mathbf{u}) = \int_V \rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x} + \mathbf{u}) d\mathbf{x}. \quad (4.6)$$

Aus den experimentell gemessenen Werten des Strukturfaktors aus Gleichung 2.16 lässt sich, wenn die Röntgenwellenlänge weit von einer atomaren Absorptionskante weg ist, die Patterson-Funktion direkt berechnen als

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{G}} |F_{\mathbf{G}}|^2 \cos(2\pi \mathbf{G} \cdot \mathbf{u}), \quad (4.7)$$

mit den reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$ .

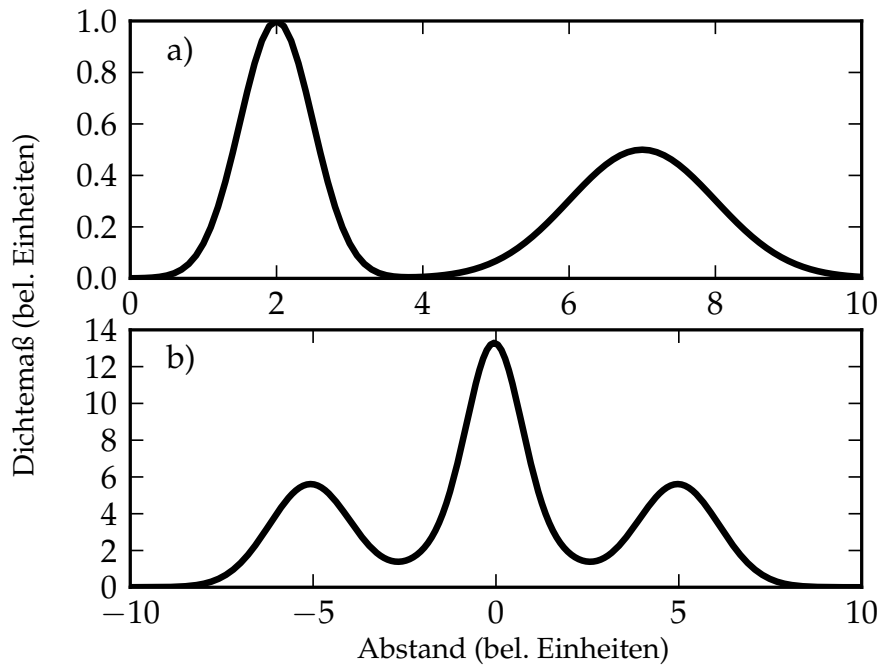
Mit dem Friedelschen Gesetz (siehe Unterabschnitt 2.3.1) können auf der rechten Seite der Gleichung die Strukturfaktoren entwickelt werden zu

$$|F_{\mathbf{G}}|^2 = \sum_{m=1}^N f_m^2 + \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \exp [2\pi i \mathbf{G} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)] \quad (4.8)$$

mit  $N$  Atomen in der Elementarzelle.

In Gleichung 4.7 entstehen daher  $N^2$  Maxima, wovon sich  $N$  am Ursprung summieren. Das Maximum am Ursprung besteht aus der Summe der Quadrate der Atomformfaktoren,  $f_m^2$ , und ist immer das globale Maximum der Patterson-Funktion. Außerdem kommen  $N(N - 1)$  in der Elementarzelle verteilte weitere Peaks vor, deren Höhe durch das Produkt der einzelnen Atomformfaktoren bestimmt ist (zweiter Term der rechten Seite in Gleichung 4.8). Die Verteilung der Peaks ist durch die interatomaren Abstandsvektoren gegeben und für jeden Vektor zwischen

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid



**Abbildung 4.10.:** Einfluß der Autokorrelation auf das Auflösungsvermögen. a) Eine beliebige Verteilung von  $N = 2$  „atomaren“ Gaußfunktionen. Der Abstand der Maxima wurde beliebig auf 5 gesetzt. b) Die Autokorrelationsfunktion von a). Die Anzahl der Maxima wächst auf  $N(N - 1)$  an, die Abstände der Nebenmaxima zum Hauptmaximum ergeben sich als Differenz der Abstände aus a). Zwischen den Maxima geht die Funktion nicht wieder auf  $y = 0$  zurück, was bei der Auswertung der PF dazu führen kann, dass Atomen die einander nahe sind, nicht eindeutig unterschieden werden können.

zwei Atomen gibt es einen ebensolchen in die entgegengesetzte Richtung. Entsprechend ist die Patterson-Funktion immer inversionssymmetrisch. Problematisch ist eine enge Lage der Atome zueinander, d. h. wenn sie näher sind als die mittlere Breite ihrer Maxima. Dort können unter Umständen zwei Peaks nicht mehr differenziert werden (siehe dazu Abbildung 4.10 für eine Illustration).

#### 4.3.2. Anwendung der Patterson Methode

Durch die Unabhängigkeit der Patterson-Funktion  $P(\mathbf{u})$  von der Phase des Strukturfaktors (Vgl. Unterabschnitt 4.3.1) ist sie uneingeschränkt für alle gemessenen Reflexe anwendbar. Allerdings ergibt sich aufgrund der relativ geringen räumlichen experimentellen Auflösung (mit Wellenvektorübertrag  $q = 0,45$ ), der Zunahme an Peaks (aus  $N$  Atomen werden  $N(N - 1)$  Autokorrelations-Peaks) und der PF intrinsischen Peakverbreiterung die Schwierigkeit Strukturen präzise voneinander zu trennen, zu sehen in Abbildung 4.11. Dadurch muß die direkte Auswertung der Messdaten mit der PF auf die grundlegende Aspekte eingeschränkt werden.

Eine wichtige Abschätzung betrifft hierbei die Signifikanz der symmetrieeerhaltenden Elektronendichte  $\Delta\rho^{\text{sym}}(\mathbf{r}, |\mathbf{E}(\mathbf{t})|)$  aus dem vorherigen Abschnitt, im Vergleich zu der Elektronendichte  $\Delta\rho_i^{\text{asym}}(\mathbf{r}, \mathbf{E}(\mathbf{t}))$ , die die Symmetrie bricht. Um deren Verhältnis abzuschätzen, können zwei transiente dreidimensionale PF miteinander verglichen werden: Eine,  $\Delta P_{\text{sym}}(\mathbf{r}, t)$ , die nur aus erlaubten Reflexen berechnet wird, sowie  $\Delta P_{\text{asym}}(\mathbf{r}, t)$ , die alle Reflexe enthält.

Vergleiche dieser Funktionen am Ursprung ( $\mathbf{r}_0 = (0;0)$ ) zeigen eine deutliche Abnahme um den Zeitnullpunkt ( $t = 0$ ) in Abbildung 4.12. In der PF ist dieser Peak zusammengesetzt aus dem Produkt aller Punkte der Elektronendichte mit sich selbst und daher sensibel auf Ladungsänderungen der Atome, da diese quadratisch eingehen. Durch die Abnahme läßt sich schließen, dass von einem Gebiet hoher Ladung etwas in ein Gebiet niedrigerer Dichte abfließen muß. Dementsprechend wahrscheinlich ist die Ladungsminderung auf einem Atom mit vielen Elektronen, also am ehesten bei der  $\text{BH}_4$  Gruppe.

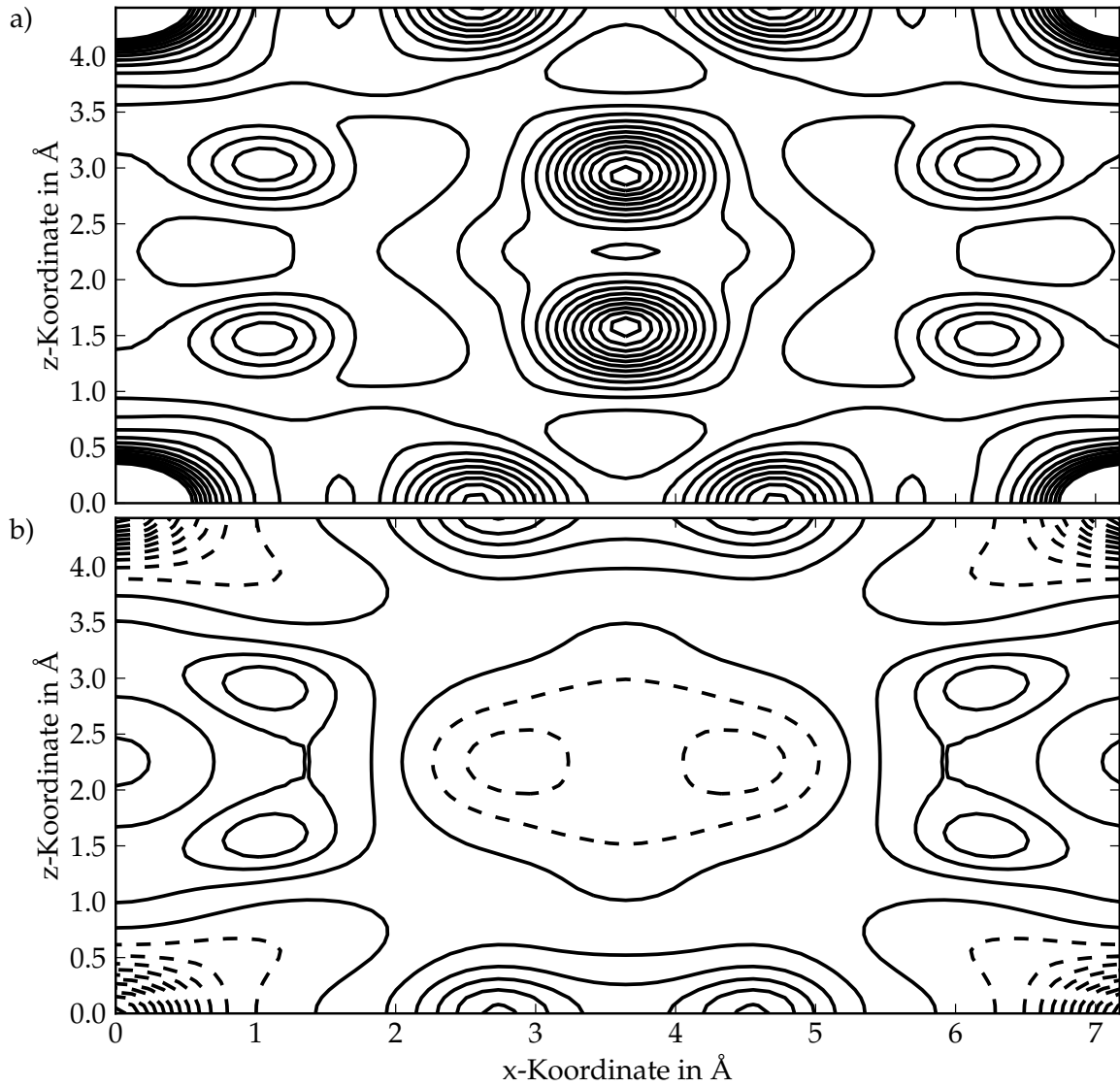
Die Unterschiede zwischen den beiden Varianten – nur erlaubte Reflexe oder inklusive der verbotenen Reflexe – sind klein und um den Nullpunkt innerhalb der Messunsicherheit. Hieraus kann geschlossen werden, dass der Beitrag der verbotenen Reflexe auf Änderungen der Ladungsdichte zwischen den Atomen insgesamt klein ist.

#### 4.3.3. Grundlagen der Maximum Entropie Methode

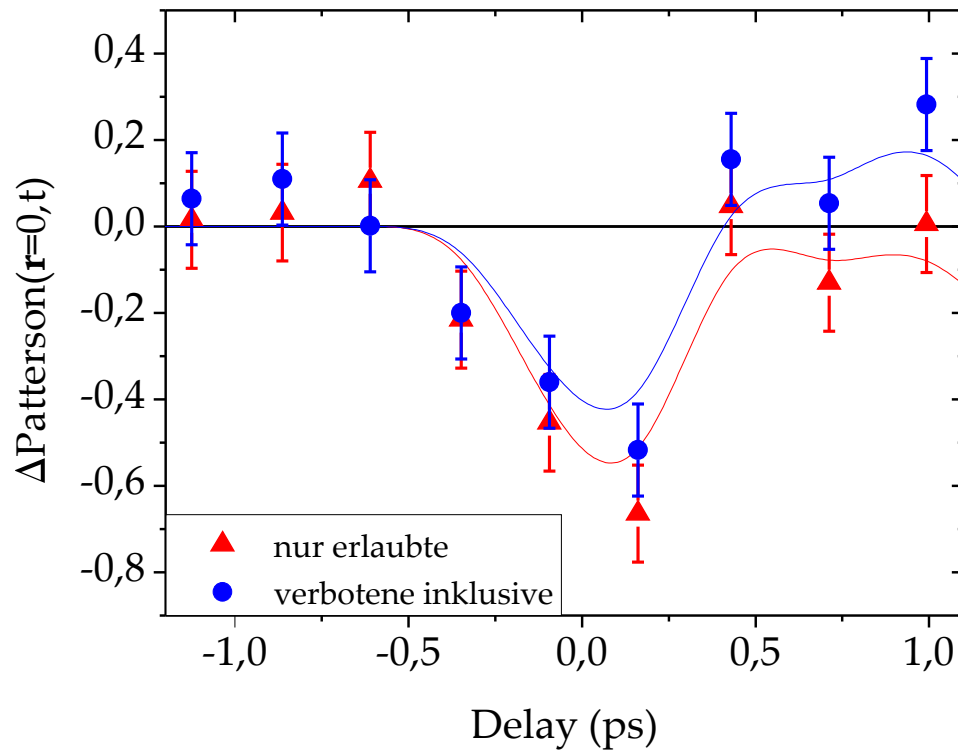
Die Maximum-Entropie-Methode (MEM) ist ein wichtiges Werkzeug, um das Inversionsproblem der Bildrekonstruktion<sup>3</sup> zu lösen. Die Methode beruht auf dem Bayestheorem, welches in

<sup>3</sup>Aus unvollständigen Datensätzen, die dazu noch verrauscht sein können, soll eine mathematisch optimale Rekonstruktion des Ausgangsbildes hergestellt werden

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid



**Abbildung 4.11.:** Konturlinien der dreidimensionalen PF der Elektronendichteverteilung an der Stelle  $y = 0$ . a) Statische PF für Verzögerungszeiten  $\tau < 0$ .



**Abbildung 4.12.:** Vergleich der zeitlichen Entwicklung des Maximums bei  $r_0$  für die PFen nur mit erlaubten Reflexen und inklusive der verbotenen Reflexe (Linien dienen der optischen Führung). Die Unterschiede in den Kurven sind gering und meist innerhalb der Fehlerbalken. Für Zeiten  $\tau > 1$  ps werden die Unterschiede größer, was auf eine etwas verzögert startende strukturelle Änderung deutet.

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid

Anhang A kurz vorgestellt wird. Das Problem der Bildrekonstruktion besteht in vielen naturwissenschaftlichen Bereichen, die dementsprechend von der MEM profitieren können, unter anderen die Astronomie [102, 103], Biologie [104] oder Medizin [105].

Für die Röntgenbeugung und das Problem der Rekonstruktion einer Elektronendichte kann die MEM von Vorteil sein. Sie setzt im Vergleich zu anderen Methoden, wie dem Multipol-Modell, keine Modellannahmen voraus und kann nicht nur für statische Elektronendichten benutzt werden, sondern auch für dynamische Elektronendichten.

Die MEM wurde von Edwin T. Jaynes 1957 als Verbindung zwischen statistischer Mechanik und Informationstheorie vorgestellt [106, 107], und er selbst sagte über das Prinzip der maximalen Entropie:

„It is the least biased estimate possible on the given information; i.e., it is maximally noncommittal with regard to missing information.“

Das bedeutet, dass die MEM das bekannte Wissen vollständig ausnutzt, um die maximal unvoreingenommene Aussage zu erhalten.

#### Begriff der Entropie

Die MEM führt die Entropie im Namen, ist aber deutlich von der Entropie in der Thermodynamik zu unterscheiden. Hier ist es keine Größe, die den Zuständen eines Systems mit Druck, Volumen, Temperatur, etc. zugeteilt ist, sondern ein Maß darüber, wie gut ein System mit den gegebenen Werten beschrieben werden kann. Wenn beispielsweise Daten zu einem bekannten Modell hinzukommen, wird das neue Modell so nah am ursprünglichen sein, wie es mathematisch mit den neuen Daten möglich ist.

Jaynes Neuerung war es, die Shannon-Entropie, wie sie in der Informationstheorie definiert war, zu erweitern, indem er sie als Ausdruck „maximaler Unkenntnis“ in die statistische Mechanik übernahm. Die maximale Unkenntnis bezieht sich hier auf eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, die keine Aussagen über die Wahrscheinlichkeit unbekannter Ereignisse macht. Die Entropie ist dann

$$S = - \sum_{j=1}^N p_j \log p_j, \quad (4.9)$$

mit einer Anzahl  $N$  an normierten<sup>4</sup> Wahrscheinlichkeiten  $p_j$ <sup>5</sup>. Die Entropie kann nun zusätzlich unter  $l$  Zwangsbedingungen gestellt werden, indem diese per Lagrange-Multiplikator angefügt

---

<sup>4</sup>Normierung bedeutet hier:  $\sum_{j=1}^N p_j = 1$

<sup>5</sup>Die Basis des Logarithmus ist frei wählbar, es wird aber meist 2 oder  $e$  genommen

werden

$$Q(\lambda_l) = S + \sum_l \lambda_l C_l. \quad (4.10)$$

Wird diese Funktion  $Q$  nach den  $p_j$  differenziert ergibt sich die Gleichung

$$\frac{\partial Q}{\partial p_j} = \frac{\partial S}{\partial p_j} + \sum_l \lambda_l \frac{\partial C_l}{\partial p_j}. \quad (4.11)$$

Einsetzen der Entropie in ergibt

$$\frac{\partial Q}{\partial p_j} = -1 - \log p_j + \sum_l \lambda_l \frac{\partial C_l}{\partial p_j}, \quad (4.12)$$

womit sich unter Kenntniss der  $C_l$  eine Bestimmungsgleichung für die Wahrscheinlichkeiten  $p_j$  berechnen lässt (siehe nächster Abschnitt). Aus dieser Bestimmungsgleichung ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung der  $p_j$  als Erweiterung des Bayestheorem. Sie gibt den Informationsgewinn oder -verlust beim Übergang von der völligen Gleichverteilung aller Wahrscheinlichkeiten zu der bestmöglichen Verteilung unter Einbeziehung der bekannten Information an.

Es kann im Übrigen für  $S$  eine beliebige Hypothese eingesetzt werden, nicht notwendig wie in Gleichung 4.9. So wird bei Jaynes [108, Kapitel 11] beispielhaft die Summe der Quadrate  $\sum_j^N p_j^2$ , eine Standardhypothese der Statistik, benutzt. Hier zeigt sich aber, dass die  $p_j$  negativ werden können, was aber für Wahrscheinlichkeiten nicht definiert ist. Die Entropie vermeidet genau solche Probleme und ist die ideale Ausgangshypothese für allgemeine statistische Fragen.

Allerdings läuft die Maximierung dieser Art von „klassischer“ Entropie immer in Richtung einer gleichmäßigen Verteilung der Wahrscheinlichkeiten hin und verursacht unter bestimmten Bedingungen Probleme, wie in Unterabschnitt 4.3.4 erläutert wird. Eine wichtige Weiterentwicklung ist daher für die Anwendung in der Kristallographie die Kreuzentropie nach Kullback und Leibler [109]. Diese geht aus der diskreten Entropie  $S$  hervor, durch Einfügen der ebenfalls normierten Wahrscheinlichkeiten  $q_j$ , die aus einer vorher bekannten Verteilung, Prior<sup>6</sup> genannt, bestimmt werden:

$$H = - \sum_{j=1}^N p_j \log(p_j/q_j). \quad (4.13)$$

Diese vorher bekannte Verteilung kann auf verschiedene Arten gewonnen werden und besteht meist aus einfachen Grundannahmen, wie atomarer Zusammensetzung und Gitterkonstanten, die unabhängig bestimmt werden können.

---

<sup>6</sup>im Sinne von a priori Wahrscheinlichkeit.

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid

Die Entwicklungsschritte für eine rechnergestützte Analyse von Röntgendaten mit der MEM findet sich in Anhang B.

##### 4.3.4. Analyse mit der Maximum-Entropie-Methode

Die MEM wurde entwickelt, um auf unvollständiger Datenbasis die maximal mögliche Aussage zu treffen, die keine Annahmen über unbekannte Werte macht. In den ersten Anwendungen der MEM zur Rekonstruktion der Elektronendichte wurde meist ein ebener Prior genutzt, der bei der Entropiemaximierung zu falschen Maxima in der Ladungsverteilung führte [110]. Durch kritische Analyse wurde hier auf die Wahl eines „procrystal“ Prior hingewiesen, der sich aus Fourier-Synthese einer einfachen atomaren Ausgangsverteilung ergibt [111], womit solche Artefakte verhindert werden können.

Ein solcher Prior kann aber auch problemlos gewählt werden, wenn, wie hier, die statische Struktur bekannt ist. Diese ist dann selbst der Prior und durch die Kreuzentropie wird die am wenigsten von der Ausgangsstruktur abweichende Ladungskonfiguration gefunden, die mit den gemessenen Daten übereinstimmt.

Wichtig zu bemerken ist, dass parametrisch festgelegt werden kann, wie stark die gewonnene Information vom Signal-Rausch Verhältnis abhängt. Mit dem Parameter  $\chi^2$  (siehe im Anhang Gleichung B.3) kann ausgedrückt werden, wie stark den gemessenen Werten ein Signalgehalt zugebilligt wird, wobei die Spanne von reinem Rauschen zu „sicheren“ Signalen reicht. Anders ausgedrückt, bedeutet ein zu kleiner Wert von  $\chi^2$ , dass experimentell bedingtem Rauschen ein Signal zugeordnet wird und ein zu großer Wert, dass die Daten kein Signal enthalten und der Prior schon die wahrscheinlichste Verteilung ist. Daher wurde  $\chi$  in mehreren Testreihen der gegebenen Messreihe angepasst, um hier ein Optimum zu finden, welches gekennzeichnet ist durch eine relativ ruhige Kurve vor dem Zeitnullpunkt, d. h. vor dem Eintreffen des Anregeimpulses, wo die Struktur noch der statisch bekannten entspricht.

Eine weitere Quelle für Fehler kann der unbegrenzte Einsatz von Strukturfaktoren aus einem Modell in der MEM sein, die zu vermeintlicher „super-resolution“ führt. Das Problem stammt aus der irrigen Annahme, es könnten Strukturfaktoren mit höheren  $q$ -Werten (d.h. mit großem Beugungswinkel  $2\theta$  oder kleinem Netzebenenabstand  $d$ ) als gemessen wurden mit der MEM simuliert werden [112]. Man kann in der MEM keine Strukturfaktoren aus Modellen wie der Rietveld-Methode oder der Methode der kleinsten Quadrate im „independent atom model“ [113, 114] für  $q > q_{\max}$  benutzen, da die MEM nicht zwischen gemessenen und errechneten Strukturfaktoren unterscheidet. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurden die Strukturfaktoren, die in die Berechnung eingehen, nicht nur auf  $q < q_{\max}$  begrenzt, sondern auch mit einer



Gaußfunktion multipliziert, die bei  $q_{\max}$  den Wert  $\frac{1}{2}$  annimmt:

$$F_{hkl} \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{q_{hkl}}{q_{\max}} \right)^2 \right] \quad (4.14)$$

Durch dieses Abbrechen der verwendeten Strukturfaktoren können Artefakte bei der Fourier-Transformation<sup>7</sup> unterdrückt werden (Vgl. Unterabschnitt 2.2.6). Weiterhin ergibt sich, wenn man die Strukturfaktoren noch weiter unter  $q_{\max}$  begrenzt, bei der MEM die gleiche Elektronendichte wie durch direkte Fourier-Transformation der synthetischen Strukturfaktoren.

Die verwendete Software BAYMEM [115] wurde an der Universität Bayreuth entwickelt, um die Maximum-Entropie Methode auf kristallographische Probleme, vornehmlich die Berechnung der Elektronendichte aus den Strukturfaktoren, anwendbar zu machen. Als Berechnungsgrundlage wurde für  $\text{LiBH}_4$  ein dreidimensionales Gitter mit  $64 \times 64 \times 64$  Punkten für die Kristallachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  gewählt, welches die Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle repräsentiert. In allen Richtungen entspricht das einer Pixelgröße kleiner  $0,01 \text{ nm}$ , deutlich kleiner als die experimentelle Auflösung im Rahmen der Fourieroptik von  $d_{\min} = 0.61\lambda/2 \sin(\theta) \approx 0,1 \text{ nm}$ . Um einen Kompromiss aus hoher Zeitauflösung und Signal-Rausch Verhältnis zu bekommen, wurden drei Rechnungsreihen über Datensätze mit verschiedenen Mittelungsgraden getestet. Für jeden Zeitpunkt innerhalb dieser Datensätze wurde ein Berechnungsskript erstellt, in dem die jeweils gemessenen Strukturfaktoren als Zwangsbedingung für die MEM eingesetzt wurden. Ein Beispiel für ein solches Skript ist in Anhang C angehängt.

#### 4.3.5. Darstellung der Elektronendichte

Die sich aus der MEM ergebende Ladungsänderung in der Elektronendichte ist in Abbildung 4.13 als Schnitt durch die  $x, z$ -Ebene bei  $y_s = 0.25b = 1,1 \text{ Å}$  gezeigt. Zu sehen ist darin eine Ladungsabnahme an Stellen, die dem  $\text{BH}_4^-$  Ion entsprechen, sowie eine korrespondierende Zunahme von Ladung auf den  $\text{Li}^+$  Ionen. Das bedeutet, dass die Ionen tendenziell neutraler werden und der ionische Charakter der Bindung abnimmt.

Eine Abschätzung über den Fehler der Änderung der Ladungsdichte ist über die Auswertung der Messdaten für Verzögerungszeiten  $\tau < 0$  möglich. Dabei kann der mittlere Fehler für jeden Punkt  $v_i$  der Elementarzelle mittels

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (v_i - \bar{v})^2},$$

---

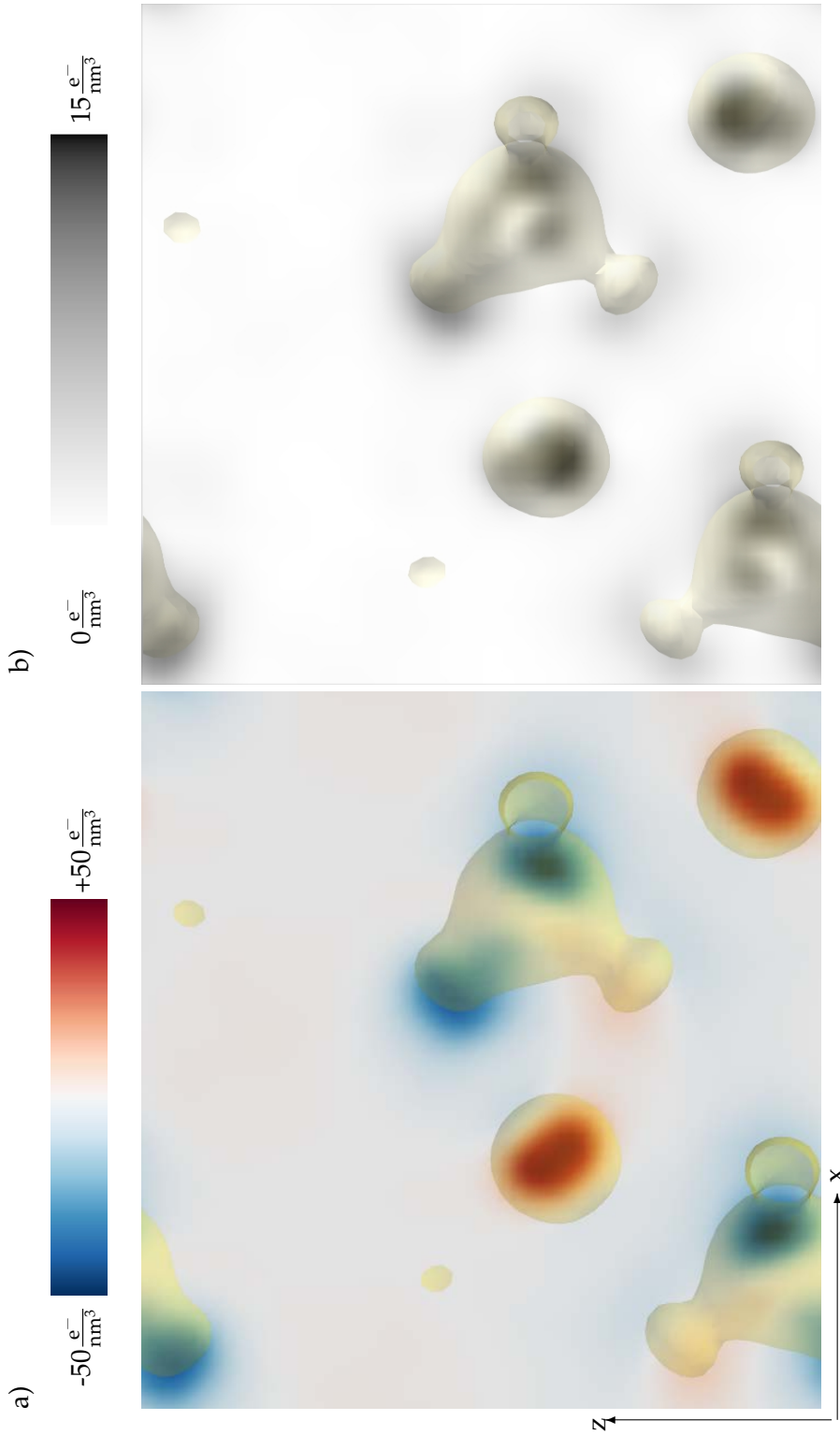
<sup>7</sup>Sogenannte „Ringing artifacts“

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid

abgeschätzt werden, wobei  $\bar{v}$  der Mittelwert an dieser Stelle und  $N$  die Anzahl der Aufnahmen vor der Verzögerungszeit Null ist.

Da der mittlere Fehler an jedem Raumpunkt individuell berechnet wird, ergibt sich eine räumliche Verteilung des mittleren Fehlers mit den höchsten Werten an den Atompositionen, da dort die Strukturfaktoren proportional zu  $\sqrt{I(hkl)}$  schwanken. Hingegen ist an Positionen mit niedriger Ladungsdichte, d.h. niedrigen bis nicht vorhandenen Strukturfaktoren, diese Schwankung entsprechend klein. Daher kann an Stellen mit niedrigem mittleren Fehler besonders empfindlich eine Ladungsänderungen gemessen werden, wie in [116] gezeigt werden konnte.

Wiederum für die Ebene  $y_s$  ist in Abbildung 4.13 der mittlere Fehler gezeigt. An den Atompositionen ist der Fehler wie erwartet am höchsten, liegt aber mit maximal  $15 \frac{e^-}{\text{nm}^3}$  deutlich unterhalb der Signalstärke von  $\pm 50 \frac{e^-}{\text{nm}^3}$ .



**Abbildung 4.13.:** a) Änderung der Elektronendichte  $\Delta\rho^{sym}$  zur Zeit  $\tau = 0$  in der Ebene  $y_s = 0.25$ , berechnet mit Maximum-Entropie-Methode. Die Daten für die MEM wurden so wie in Abbildung 4.1b gemittelt. Die  $BH_4$  Gruppe und das Li Ion sind als Isoflächen der stationären Ladungsdichte eingezeichnet. Eine Ladungsverschiebung von der  $BH_4$  Gruppe zu den Li Ionen ist deutlich zu erkennen. b) Standardabweichung der Elektronendichte aus a). Die Abweichungen sind ungleichmäßig in der Elementarzelle verteilt, abhängig von der Varianz der Strukturfaktoren, die zu den jeweiligen Punkten beitragen. So ist die Standardabweichung auf Punkten mit hoher Ladungsdichte (Atome) generell höher als in Regionen, in denen keine Ladung vorhanden ist. Die Stellen der größten Ladungsabnahme in 4.13 sind leicht versetzt zu den höchsten Fehlerstellen im  $BH_4^-$  Ion.

## 4.4. Analyse der Elektronendichte

### 4.4.1. Quantifizierung des Ladungstransfers

In der weiter oben erhaltenen dreidimensionalen Elektronendichte können Änderungen an der Ladung und den Positionen der Atome dynamisch verfolgt werden. Dafür eignet sich eine einfache Methode: im dreidimensionalen Gitter der Elektronendichte wird der Raum so aufgeteilt, dass jedes Punktetripel (x,y,z) dem nächst näheren Atom, dessen Position aus den Literaturdaten stammt, zugeordnet wird. Daraus ergeben sich dann für die Atome zusammenhängende Gebiete V, im allgemeinen Polyeder, die im Kontext der Verzögerungszeit  $\tau$  ihren Ladungsinhalt und den Ladungsschwerpunkt ändern können, Zum Beispiel für Atom A ergibt sich die Ladungsänderung zu

$$q_A(\tau) - q_A^0 = \Delta q_A(\tau) = -e \int [\rho(\tau) - \rho_0] dV_A$$

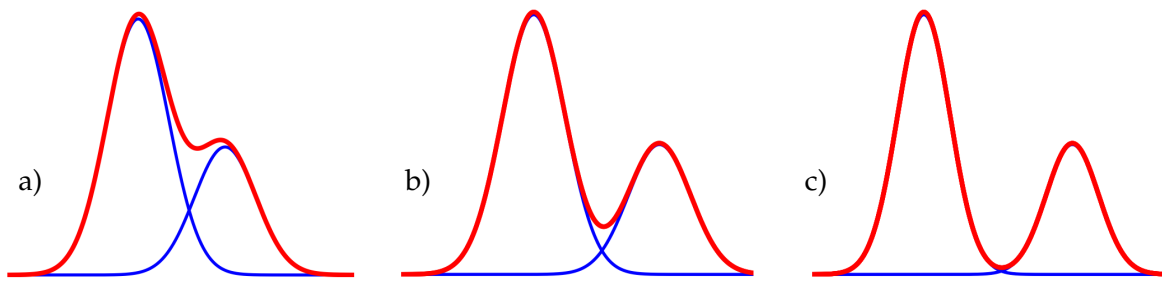
Im Rahmen kleiner Ladungsänderungen, d.h.  $1 \gg |\Delta q_A(t)|/q_A^0$ , kann der transiente Ladungsschwerpunkt ausgedrückt werden mit

$$\mathbf{r}_A(\tau) - \mathbf{r}_A^0 = \Delta \mathbf{r}_A(\tau) = -e \left[ \frac{\int \mathbf{r} \rho(\tau) dV_A}{q_A(\tau)} - \frac{\int \mathbf{r} \rho_0 dV_A}{q_A^0} \right],$$

wobei diese Gleichung nur dann stimmt, wenn die Positionsänderung des Ladungsschwerpunktes klein ist im Vergleich zum räumlichen Abstand der Atome, also wenn  $|\Delta \mathbf{r}_A|/|\mathbf{r}_A^0 - \mathbf{r}_B^0| \ll 1$  für alle Atome  $B \neq A$  gilt.

Eine gewisse Sorgfalt ist bei dieser Unterteilung des Raumes nötig, denn im dreidimensionalen Raum, wenn als atomare Ladungsverteilung Gaussfunktionen angenommen werden, kann es zu sogenannten multivariaten Mischungen kommen, im Extremfall mit mehreren Maxima [117]. Dadurch kann der Fall auftreten, dass ein Volumen V ein zusätzliches Maximum enthält oder eines anderes Maximum schneidet, was als Konsequenz den Ladungsschwerpunkt verschiebt. Diese Problematik wird vermieden, wenn die Varianz der Verteilungen kleiner ist als der Abstand der Atome, was mit ähnlicher Konsequenz schon als Voraussetzung für die Gültigkeit der Berechnung des Ladungsschwerpunktes angegeben wurde. Im vorliegenden Fall wurde dies berücksichtigt, indem die Wasserstoffatome nicht als Zentren für die Partitionierung benutzt wurden. Dadurch ergeben sich größere Volumina um die Bor Atome, d.h. die gesamte  $\text{BH}_4$  Gruppe wird umschlossen.

Ob mit dieser Methode Ladungstransfer (LT) und Schwerpunktsverschiebung (SV) differenziert werden können, hängt von verschiedenen Fehlerquellen ab. Es hat sich empirisch



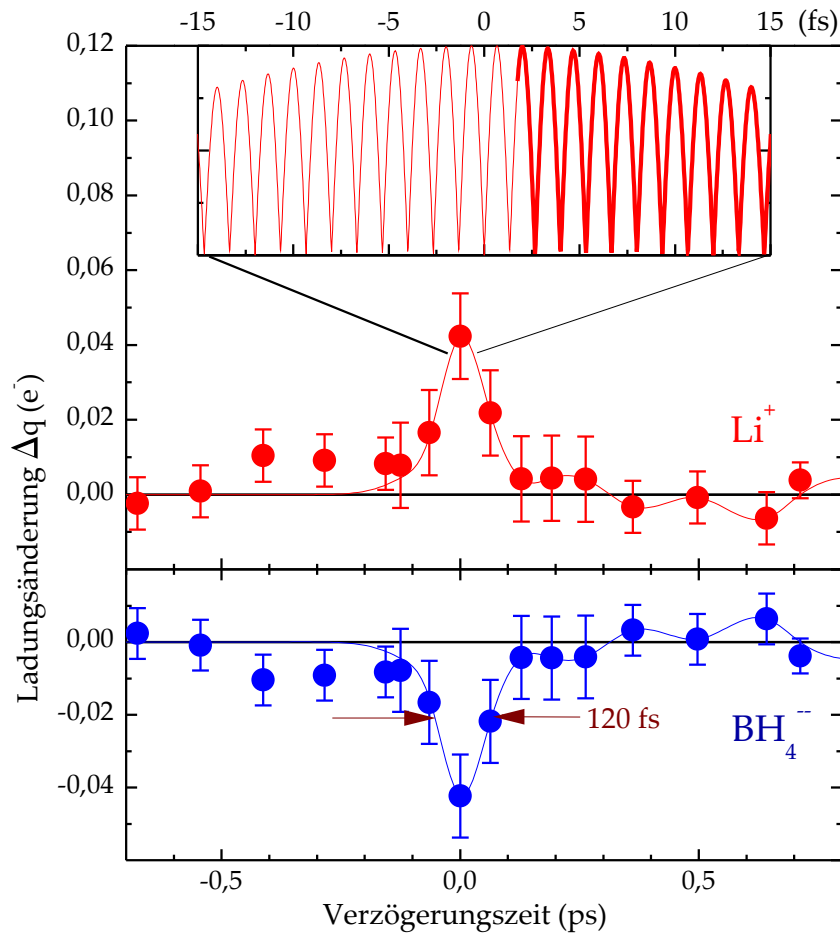
**Abbildung 4.14.:** Graphische Darstellung zum systematischen Fehler der Partitionierungsmethode (siehe Text). a) der Kontrast zwischen dem „kleineren“ Atom mit der niedrigeren Ladung und der Ladung am Mittelpunkt zwischen den Atomen ist etwa eins. Keine Möglichkeit zwischen Ladungstransfer (LT) und Schwerpunktsverschiebung (SV) zu unterscheiden. b) Kontrast größer bei etwa 2. Unterscheidung zwischen LT und SV möglich, solange der Ladungstransfer den Kontrast nicht verringert. c) Klar getrennte Atome. Unterscheidung zwischen LT und SV problemlos möglich.

gezeigt, dass der Kontrast der Ladungsverteilung zwischen den Atomen entscheidend ist. Es sei zwischen zwei benachbarten Atomen (eines bei  $x = 0$ , das andere bei  $x = a$ ) der Kontrast  $K = \rho_A / \rho_G$ , mit  $\rho_A$  dem Maximum der Ladung des Atoms mit der kleineren Kernladungszahl  $Z$  und  $\rho_G$  der Ladung an der Grenzfläche bei  $x = a/2$  zwischen beiden (entspricht dem halben Abstand). Wenn  $K \leq 1$  ist nicht mehr eindeutig zwischen LT und SV zu unterscheiden. Erst wenn der Kontrast zunimmt, wird eine Unterscheidung möglich (siehe Abbildung 4.14).

Darüber hinaus ist, wie bei jeder von einem Messergebnis abgeleiteten Größe, die Ladungsverteilung fehlerbehaftet. Das bedeutet, dass die Ladungsverschiebung größer sein muss als die Fehler der durch Fourier-Transformation berechneten Ladungsverteilung. Hierzu kann als Abschätzung die Standardabweichung der Elektronendichte genutzt werden (Vergleiche Abbildung 4.13).

Die Methode hat gegenüber der häufig benutzten Bader-Partitionierung [118], bei der die Oberfläche der Teilgebiete die Bedingung  $d\rho(\mathbf{r})/d\mathbf{n} = 0$ , mit dem Normalenvektor  $\mathbf{n}$  erfüllen muss, den Vorteil, dass bei bekannter Ladungsverteilung und niedriger räumlicher Auflösung eine eindeutige Unterteilung des Raumes stattfindet. Die Bader-Partitionierung ist in Fällen niedriger räumlicher Auflösung problematisch, da dort große Gebiete mit  $d\rho/dr = 0$  existieren können, die keinen Bezug mehr zu der bekannten Struktur aufweisen. Zusätzlich ist die Ladungsverteilung aus fehlerbehafteten Strukturfaktoren berechnet und führt damit auch zu fehlerbehafteten Elektronendichten und fehlerhaften „Bader-Boxen“. Daher wurde diese Methode

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid



**Abbildung 4.15.:** Ladungstransfer zwischen dem  $\text{Li}^+$  Ion und der  $\text{BH}_4^-$  Gruppe über die Verzögerungszeit  $\tau$ . Um die Verzögerungszeit 0 herum ist ein starker Ausschlag in der transienten Kurve zu sehen, mit einer Halbwertsbreite von etwa 120 fs, was von der Dauer her einer zeitlichen Faltung der Anrege- und Abtastimpulsdauern entspricht. Der vergrößerte Ausschnitt gibt den berechneten zeitabhängigen Betrag der Polarisierung an.

hier nicht für die Auswertung benutzt.

Sehr deutlich wird der reversible Ladungstransfer, wenn  $\text{Li}^+$  mit der  $\text{BH}_4^-$  Gruppe verglichen wird (siehe Abbildung 4.15). Ein solcher Vergleich bietet sich an, da in einem Pulverexperiment über alle Orientierungsrichtungen eines Kristalls gemittelt wird und jedes der vier zu  $\text{BH}_4^-$  benachbarten  $\text{Li}^+$  Ionen den gleichen ununterscheidbaren Beitrag zur Elektronendichte liefert. Zwischen den so betrachteten Ionen wechselt Ladung von bis zu  $0.04e$  ( $e$ : Elektronenladung). Wird dieser Wert mit der Distanz zwischen  $\text{BH}_4^-$  und  $\text{Li}^+$  von 250 pm multipliziert, erhält man die experimentell gemessene elektronische Polarisierung mit  $P/e \sim 0.04 \times 2.5 \times 10^{-10} = 1 \times 10^{-11} \text{ m}$ .

Wenn man vergleichend den theoretischen Wert für die Polarisierbarkeit des  $\text{LiBH}_4$ -Kristalls ermitteln möchte, benötigt man den Brechungsindex  $n$  des Materials und die Clausius-Mosotti Relation. Da größere Kristalle von  $\text{LiBH}_4$  nicht zu züchten sind ist der Brechungsindex in der Literatur nicht bekannt. Er muß daher aus den Isomorphen ( $\text{NaBH}_4$ :  $n=1,547$ ;  $\text{KBH}_4$ :  $n=1,490$ ;  $\text{RbBH}_4$ :  $n=1,487$  und  $\text{CsBH}_4$ :  $n=1,498$ ) abgeschätzt werden. Lithium ist das leichteste Alkalimetall und nachdem die Isomorphen in Verbindungen mit einer  $\text{BH}_4$  Gruppe mit steigender Atommasse einen fallenden Brechungsindex aufweisen, wird für  $\text{LiBH}_4$   $n=1,6$  gesetzt, bei einer Wellenlänge von 800 nm.

Nach Clausius-Mosotti ist nun

$$\alpha = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{3\epsilon_0 M_m}{\rho N_A},$$

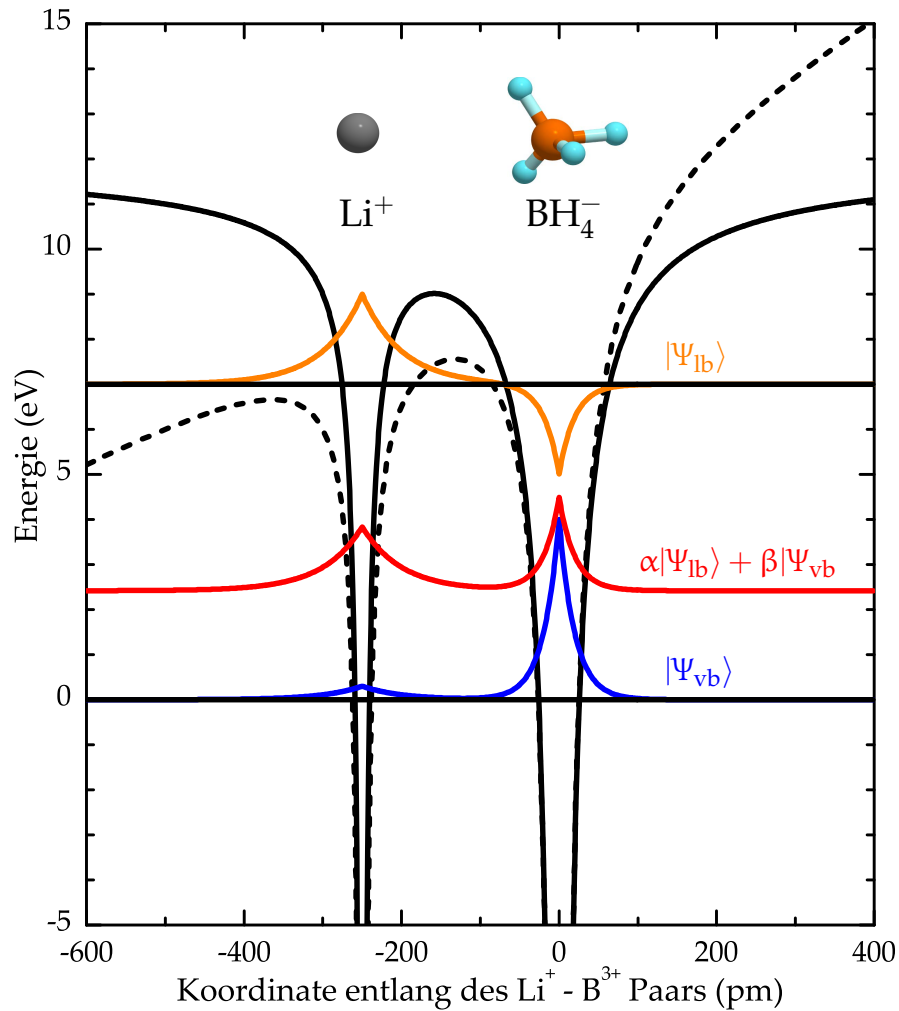
mit der relativen Permittivität  $\epsilon_r \approx n^2$ , der molaren Masse  $M_m = 21,78 \text{ g/mol}$ , der Dichte  $\rho = 0,666 \text{ g/cm}^3$  und der Avogadro-Konstanten  $N_A$ . Das ergibt mit  $\alpha = 1,9 \times 10^{-39} \text{ C m}^2/\text{V}$  für den Molekulkristall eine deutlich höhere Polarisierbarkeit als für den berechneten Wert des Anions im Vakuum ( $\alpha = 7,2 \times 10^{-40} \text{ C m}^2/\text{V}$ ). Wird die Feldstärke des Anregimpulses eingesetzt, ergibt sich für die transiente Polarisierung des Kristalls ein Wert von  $P/e \sim 1,8 \times 10^{-11} \text{ m}$ .

Damit ist der theoretische Wert sehr nahe an dem oben aufgrund der transferierten Ladung und der räumlichen Separation der Ionen abgeleiteten Wert. Diese Übereinstimmung macht deutlich, dass der Ladungstransfer zwischen den Ionen der maßgebliche Prozeß der elektronischen Polarisierung in starken optischen Feldern ist. Dieser Vorgang steht damit im Kontrast zur allgemeinen Annahme, elektronische Polarisierung sei ausschließlich eine Verzerrung der Elektronenwolke um die Atome herum.

#### 4.4.2. Elektronendichte in virtuellen Zuständen

Eine theoretische Erklärung für die beobachtete elektronische Polarisierung ist die Superposition von Wellenfunktionen des Valenz- und Leitungsbandes aus dem Grundzustand von  $\text{LiBH}_4$ ,

#### 4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid

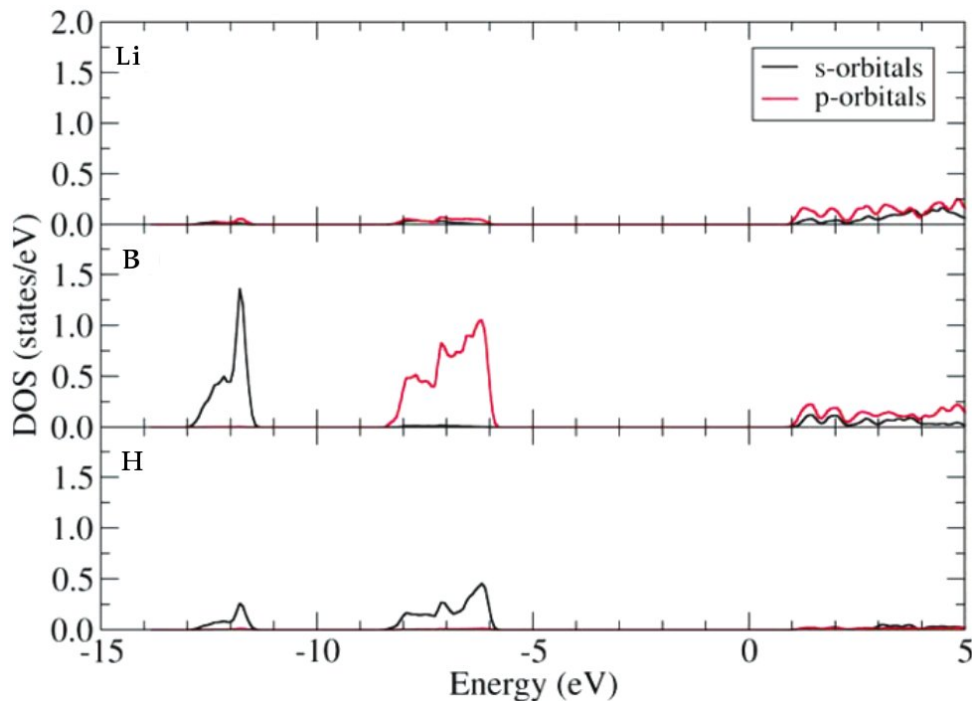


**Abbildung 4.16.:** Schematische Darstellung des Potentials in  $\text{LiBH}_4$ , dargestellt als schwarze Kurve. Darüber die entsprechenden ungestörten Wellenfunktionen des Valenz- und Leitungsbandes  $\Psi_{\text{vb}}$  und  $\Psi_{\text{lb}}$  (Kurven in blau und orange) geplottet als Funktion des internen Abstandes. Die rote Linie entspricht einer Superposition dieser Zustände für das gestörte Potential (gestrichelte Kurve).



schematisch dargestellt in Abbildung 4.16. Das Valenzband des ungestörten Potentials ist auf dem  $\text{BH}_4^-$  Ion konzentriert, während das Leitungsband auf beiden Ionen etwa gleich verteilt ist. Eine äußere Störung, induziert durch ein elektrisches Feld mit optischer Frequenz in der Stärke der interionischen Bindung, verzerrt das Potential (gestrichelte schwarze Linie) und erzeugt die Superposition  $|\Psi_{\text{virt}}\rangle = \alpha |\Psi_{\text{lb}}\rangle + \beta |\Psi_{\text{vb}}\rangle$  (in rot) als eine Superposition von Valenz- und Leitungsbandzuständen der ungestörten Hamilton-Funktion.

Dieser gemischte Zustand hat einen räumlichen Transfer von elektronischer Ladung vom  $\text{BH}_4^-$  Ion zum  $\text{Li}^+$  Ion zur Folge, begleitet von zeitabhängiger elektronischer Polarisierung. Da diese Mischung von Zuständen nur während der Anwesenheit des optischen Feldes auftritt und danach gänzlich verschwindet, kann man von einer virtuellen Superposition oder einem neuen virtuellen Quantenzustand sprechen.



**Abbildung 4.17.:** Zustandsdichte [Density of states (DoS)] der s- und p-Orbitale von Lithium, Bor und Wasserstoff in kristallinem  $\text{LiBH}_4$ , berechnet mit ab initio Methode und entnommen aus [89]. Der augenscheinlichste Unterschied zwischen Valenz- und Leitungsband ist, dass Zustände bei Lithium zunehmen und bei Wasserstoff abnehmen. Die Bandlücke zwischen den Bändern beträgt circa 7 eV.

Zwar gibt es in der Literatur keine genauen Bandstrukturechnungen zu  $\text{LiBH}_4$ , grundsätzliche Betrachtungen erlauben es jedoch, die elektronischen Zustandsdichten der Atome in  $\text{LiBH}_4$  zu berechnen [89]. In Abbildung 4.17 ist diese Zustandsdichte gezeigt. Hierin zeigt sich, dass

#### *4. Ultraschnelle Polarisationsdynamik in Lithiumborhydrid*

hauptsächlich die Zustände um Bor und Wasserstoff das Valenzband bilden, während um Lithium in diesem Bereich keine signifikanten Zustände erkennbar sind. Oberhalb der Bandlücke, bei etwa 1 eV, zeigt sich hingegen eine zunehmende Dichte an Zuständen um Lithium herum, wohingegen bei Wasserstoff keine klaren Zustände mehr zu erkennen sind. Dies kann als Hinweis gedeutet werden, dass die beschriebene Superposition von Zuständen aus Valenz- und Leitungsbandzuständen tatsächlich ursächlich für die beobachtete elektronische Polarisierung ist.

---

### Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

---

In der vorliegenden Arbeit wird die zeitliche Entwicklung der elektronischen Polarisierung in Lithiumborhydrid mittels ultraschneller Röntgenbeugung detailliert untersucht.  $\text{LiBH}_4$  wurde wegen dem geringen Anteil an inneren gebundenen Elektronen, der großen Bandlücke und der großen Polarisierbarkeit für diesen Zweck gewählt. In den Anrege-Abtast Messungen wurde mit Impulsen aus dem nahen Infrarot angeregt und mit Röntgen-Impulsen aus einer Röntgen-Plasmaquelle die Strukturänderungen abgefragt. Die Resultate dieser Messungen sind:

- Mittels Femtosekunden Debye-Scherrer Röntgenbeugung kann eine Differenz-Elektronendichte aus dynamischer und statischer Elektronendichte erstellt werden. Dabei kann die Dynamik mit 100 Femtosekunden zeitlicher und  $<3 \text{ \AA}$  räumlicher Auflösung verfolgt werden.
- Bei der zeitlichen Überlagerung von Anrege- und Abtastimpuls ist das deutlichste Signal zu messen. Die Breite des Signals bei der zeitlichen Überlagerung entspricht der zeitlichen Auflösungsgrenze des Experiments. Neben den erlaubten Reflexen treten auch verbotene Reflexe im Beugungsbild auf.
- Bei der Analyse der Daten wird die Änderung der Elektronendichte in einen symmetrienerhaltenden Teil und einen symmetriebrechenden Teil separiert. Anhand der Patterson-Funktion ist der dominante Beitrag des symmetrienerhaltenden Teils um Verzögerungszeit Null herum erkennbar.

## 5. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

- Die durch den optischen Anrege-Impuls getriebene elektronische Polarisation besteht hauptsächlich aus Ladungstransfer, wobei die Ladung von der  $\text{BH}_4$  Gruppe auf das Lithium Ion übergeht.
- Der Ladungstransfer findet reversibel statt und endet mit dem Abklingen des Anrege-Impulses. Aufgrund der zufälligen Verteilung der Kristallite in der Probe und der Mittelung über alle Einheitszellen durch den Röntgen-Impuls, wird der Betrag der zeitabhängigen Polarisation gemessen.
- Der aus dem gemessene Ladungstransfer berechnete Wert der Polarisierbarkeit in  $\text{LiBH}_4$  stimmt gut mit dem aus der Clausius-Mosotti Relation abgeleiteten Wert überein.
- Eine theoretische Begründung des Ladungstransfers ist die Superposition von Valenz- und Leitungsbandzuständen, die während der Dauer des Anrege-Impulses stattfindet. Da diese Superposition zeitlich begrenzt und vollständig reversibel abläuft, kann von einem virtuellen Quantenzustand gesprochen werden.

Damit wurde das erste Mal ein rein elektronischer Effekt bei optischer Anregung mit ultraschneller Röntgenbeugung nachgewiesen, der unabhängig von der Bewegung der Atomkerne abläuft. Da der Verlauf der elektronischen Polarisation in Bezug auf die Dauer des Röntgen-Impulses eine quasi instantane Reaktion auf den Laserimpuls ist, könnte mit diesem Prozeß eine sinnvolle Messtechnik gestaltet werden, die durch Kreuzkorrelation die zeitliche Struktur von harten Röntgen-Impulsen mithilfe optischer Impulse untersucht.

Weiterführend könnte bei  $\text{LiBH}_4$  die atomare Bewegung, die zu späteren Zeiten einsetzt, mit höherer räumlicher Auflösung untersucht werden, um mögliche Hinweise auf den mikroskopischen Prozess der Wasserstoffabgabe dieser Materialklasse zu erhalten. Dies könnte den ökologisch und ökonomisch wichtigen Zweig der Wasserstoffspeicherung maßgeblich beeinflussen.

Diese Messmethode könnte in Zukunft auch dazu benutzt werden, die mikroskopische Struktur virtueller Zustände zu untersuchen, wie sie in vielfältiger Art bei Licht-Materie Wechselwirkung in intensiven Laserfeldern vorkommen.

---

### Bayestheorem

---

Das folgende Theorem, welches schon von T. Bayes<sup>1</sup> beschrieben wurde aber erst durch Laplace<sup>2</sup> (Stigler [119]) breitere Bekanntheit erlangte, beschreibt eine Möglichkeit, bedingte Wahrscheinlichkeiten zu berechnen und ist die Grundlage zur Entwicklung der Maximum-Entropie-Methode.

Für die Ereignisse  $E_1$  und  $E_2$ , mit der Wahrscheinlichkeit  $P(E_2) > 0$  und mit der a-priori Wahrscheinlichkeit  $P(E_1)$ , ist die bedingte a-posteriori Wahrscheinlichkeit [119, 120]

$$P(E_1|E_2) = \frac{P(E_2|E_1) \cdot P(E_1)}{P(E_2)}, \quad (\text{A.1})$$

wobei der senkrechte Strich „gegeben“ bedeutet, oder  $P(E_1|E_2)$  ist die Wahrscheinlichkeit für  $E_1$  unter der Bedingung, dass  $E_2$  schon eingetroffen ist. Man kann auch sagen, dass die a-posteriori Wahrscheinlichkeit die neue a-priori Wahrscheinlichkeit wird.

Das Bayestheorem führt in der Bayes-Statistik dazu, dass man die Plausibilität einer Hypothese (also der Wahrscheinlichkeitsverteilung) anhand neuerer Daten überprüfen kann.

---

<sup>1</sup>Thomas Bayes (1701 – 1761)

<sup>2</sup>Pierre-Simon, marquis de Laplace (1749 – 1827)



---

## Anwendung der MEM in der Kristallographie

---

Die folgende Darstellung gibt die Argumentation aus Palatinus und van Smaalen [121] wieder. Hier sind die Wahrscheinlichkeiten  $p_j$  gleichzusetzen einer diskreten räumlichen Elektronendichte  $\rho_i$  auf einem Gitter in der Elementarzelle eines Kristalls mit den Seitenflächen  $N_x \times N_y \times N_z = N$ . Dann ist der Ausdruck für die Entropie

$$-S = \sum_{j=1}^N \rho_j \log(\rho_j/m_j). \quad (\text{B.1})$$

Zusätzliche Bedingungen an die Elektronendichte werden nun wie in Gleichung 4.10 eingefügt, z. B. muss die Summe über die gesamte Elementarzelle die Anzahl der Elektronen ergeben:

$$C_{\text{El}} = \sum \rho dV - N_{\text{El}} = 0 \quad (\text{B.2})$$

Die wichtigste Zwangsbedingung für die kristallographische Anwendung der MEM ist die der kleinsten Quadrate von  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \frac{1}{N_F} \sum_{j=1}^{N_F} \left( \frac{|F_{\text{obs}}^j(\mathbf{q})| - |F_{\text{MEM}}^j(\mathbf{q})|}{\sigma^j(\mathbf{q})} \right)^2 \quad (\text{B.3})$$

Dabei ist die Summe über die Anzahl  $N_F$  der observierten Strukturfaktoren  $F_{\text{obs}}^j$  (siehe Gleichung 4.10).

## B. Anwendung der MEM in der Kristallographie

chung 2.16), mit deren Standardabweichung  $\sigma^j$  und den berechneten Strukturfaktoren  $F_{\text{MEM}}^j$ . Die Phasen von  $F_{\text{obs}}$  sind durch andere Methoden<sup>1</sup> schon bekannt.

Problematischer Weise konvergiert die Berechnung der Entropie nicht mit diesem  $\chi^2$ , weil die Phaseninformation der Strukturfaktoren nicht miteinander verglichen wird. Deshalb wird eine  $F$ -Faktor Zwangsbedingung formuliert,

$$C_F = -1 + \frac{1}{N_F} \sum_{j=1}^{N_F} \left( \frac{|F_{\text{obs}}^j(\mathbf{q}) - F_{\text{MEM}}^j(\mathbf{q})|}{\sigma^j(\mathbf{q})} \right)^2, \quad (\text{B.4})$$

die die Phase von  $F_{\text{obs}}$  mit  $F_{\text{MEM}}$  vergleicht. Wenn diese Phasen übereinstimmen, ist  $\chi^2 = 1$  und  $C_F$  minimal.

Die  $\chi^2$  Minimierung ist nur dann zulässig, wenn man annehmen kann, dass das Ensemble der Messwerte eines Strukturfaktors um den wahren Wert normal verteilt ist. Das heißt, für wiederholte Messungen an  $F_H$  gilt

$$\frac{|F_{\text{obs}}(\mathbf{H})| - |F_{\text{wahr}}(\mathbf{H})|}{\sigma(\mathbf{H})} = \varepsilon(\chi) \quad (\text{B.5})$$

mit der normierten Gauß-Verteilung

$$\varepsilon(\chi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\chi} e^{-\frac{1}{2}t^2} dt. \quad (\text{B.6})$$

Einsetzen der Entropie aus B.1 und der Zwangsbedingungen B.2 und B.4 in die Gleichung 4.12 aus Kapitel 4 ergibt

$$\frac{\partial Q}{\partial \rho_j} = -1 - \log \frac{\rho_j}{m_j} + \lambda_F \frac{\partial C_F}{\partial \rho_j} + \lambda_{\text{El}} = 0, \quad (\text{B.7})$$

woraus eine Lösung für die  $\rho_j$  der MEM angegeben werden kann mit

$$\rho_j = m_j \exp \left( -1 + \lambda_{\text{El}} + \lambda_F \frac{\partial C_F}{\partial \rho_j} \right), \quad (\text{B.8})$$

woraus noch  $\lambda_{\text{El}}$  eliminiert werden kann. Insgesamt erhält man daraus nun  $N + 1$  nicht-lineare Gleichungen für die  $N$  Gitterpunkte sowie  $\lambda_F$ . Diese Gleichungen sind nicht analytisch lösbar, weshalb iterative Näherungsverfahren eingesetzt werden müssen.

Entwickelt wurden von diesen Näherungen insbesondere zwei Algorithmen: Der Sakato-Sato Algorithmus und der Cambridge Algorithmus. Eine Beschreibung dieser Varianten findet sich

<sup>1</sup>Zur Methode der kleinsten Quadrate als Instrument der Strukturverfeinerung siehe [122]



in den entsprechenden Veröffentlichungen: Sakata und Sato [110], Skilling und Bryan [123].



---

### Beispiel eines BayMEM Bearbeitungsskriptes

---

Im Folgenden ist ein Skript für das Bearbeitungsprogramm BAYMEM abgedruckt, wie es für die Auswertung der gemessenen Reflexintensitäten benutzt wurde. Diese Skripte teilen sich dabei in verschiedene Bereiche; so werden die Geometrie (Zeilen 6-8), die Symmetrien (Zeilen 10-21), sowie die Werte der gemessenen Strukturfaktoren (Zeilen 31-44) festgelegt. Für eine Erläuterung der verwendeten Befehle siehe [124].

```
1 perform MEM # Use this command to run MEM on the data
2
3 outputfile LiBH4_MEM.dbm
4 outputformat BMascii
5
6 dimension 3
7 voxel 64 64 64
8 cell 7.17858 4.43686 6.80321 90.00 90.00 90.00
9
10 spacegroup Pnma
11 centro yes
12 symmetry
13 x1 x2 x3
14 -x1+1/2 -x2 x3+1/2
```

### C. Beispiel eines BayMEM Bearbeitungsskriptes

```
15 -x1      x2+1/2      -x3
16 x1+1/2    -x2+1/2    -x3+1/2
17 -x1      -x2      -x3
18 x1+1/2    x2      -x3+1/2
19 x1      -x2+1/2    x3
20 -x1+1/2    x2+1/2    x3+1/2
21 endsymmetry
22
23 # MEM-specific keywords
24 algorithm S-S AUTO 1.0
25 initialdensity BMbinary
26 initialfile LiBH4_Q034PriorCutGauss.bin
27 # End of MEM-specific keywords
28
29 electrons      48.0
30 fbegin
31      0      0      2      12.957      0      0.055828
32      0      1      1      -12.657      0      0.047347
33      0      2      0      -13.822      0      0.074994
34      1      0      1      8.7244      0      0.046455
35      1      0      2      5.9491      0      0.062633
36      1      1      1      8.6514      0      0.04222
37      1      1      2      -4.749      0      0.03509
38      2      0      0      -13.945      0      0.0648
39      2      0      2      -6.5241      0      0.051092
40      2      1      1      4.2899      0      0.051158
41      3      0      1      -7.9896      0      0.052725
42      3      1      2      7.2475      0      0.037047
43 endf
```

---

## Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

---

- Benjamin Freyer, Johannes Stingl, Flavio Zamponi, Michael Wörner und Thomas Elsässer. *The rotating-crystal method in femtosecond X-ray diffraction*. Optics Express **19**, Seiten: 15506–15515 (Aug 2011).
- Flavio Zamponi, Johannes Stingl, Michael Wörner und Thomas Elsässer. *Ultrafast soft-mode driven charge relocation in an ionic crystal*. Physical Chemistry Chemical Physics **14**, Seiten: 6156–6159 (März 2012). ISSN 1463-9076.
- Flavio Zamponi, Philip Rothhardt, Johannes Stingl, Michael Wörner und Thomas Elsässer. *Ultrafast large-amplitude relocation of electronic charge in ionic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences **109**, Seiten: 5207–5212 (April 2012).
- Johannes Stingl, Flavio Zamponi, Benjamin Freyer, Michael Wörner, Thomas Elsässer und Andreas Borgschulte. *LiBH<sub>4</sub> Studied by Femtosecond X-Ray Powder Diffraction*. Conference on Lasers and Electro-Optics 2012, QTh4H.3 (Mai 2012).
- Johannes Stingl, Flavio Zamponi, Benjamin Freyer, Michael Wörner, Thomas Elsässer und Andreas Borgschulte. *Electron Transfer in a Virtual Quantum State of LiBH<sub>4</sub> Induced by Strong Optical Fields and Mapped by Femtosecond X-Ray Diffraction*. Physical Review Letters **109**, Seiten: 147402 (Oktober 2012).
- Benjamin Freyer, Flavio Zamponi, Vincent Juvé, Johannes Stingl, Michael Wörner, Thomas Elsässer und Majed Chergui. *Ultrafast inter-ionic charge transfer of transition-metal complexes mapped by femtosecond X-ray powder diffraction*. Journal of Chemical Physics **138**, Seiten 144504-144512 (April 2013).



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] Robert W. Schoenlein, W. P. Leemans, A. H. Chin, P. Volfbeyn, T. E. Glover, P. Balling, M. Zolotarev, K.-J. Kim, S. Chattopadhyay und C. V. Shank. *Femtosecond X-ray Pulses at 0.4 Å Generated by 90° Thomson Scattering: A Tool for Probing the Structural Dynamics of Materials*. Science **274**, Seiten: 236–238 (Oktober 1996). Zitiert auf Seite ix.
- [2] Christian Rischel, Antoine Rousse, Ingo Uschmann, Pierre-Antoine Albouy, Jean-Paul Geindre, Patrick Audebert, Jean-Claude Gauthier, Eckhart Froster, Jean-Louis Martin und Andre Antonetti. *Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from laser-heated organic films*. Nature **390**, Seiten: 490–492 (Dezember 1997). ISSN 0028-0836. Zitiert auf Seite ix.
- [3] Christoph Rose-Petruck, Ralph Jimenez, Ting Guo, Andrea Cavalleri, Craig W. Siders, Ferenc Rksi, Jeff A. Squier, Barry C. Walker, Kent R. Wilson und Christopher P. J. Barty. *Picosecond-milliångström lattice dynamics measured by ultrafast X-ray diffraction*. Nature **398**, Seiten: 310–312 (März 1999). ISSN 0028-0836. Zitiert auf Seite ix.
- [4] A. H. Chin, R. W. Schoenlein, T. E. Glover, P. Balling, W. P. Leemans und C. V. Shank. *Ultrafast Structural Dynamics in InSb Probed by Time-Resolved X-Ray Diffraction*. Physical Review Letters **83**, Seiten: 336–339 (Jul 1999). Nicht zitiert.
- [5] A. Cavalleri, C. W. Siders, F. L. H. Brown, D. M. Leitner, C. Tóth, J. A. Squier, C. P. J. Barty, K. R. Wilson, K. Sokolowski-Tinten, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde und M. Kammler. *Anharmonic Lattice Dynamics in Germanium Measured with Ultrafast X-Ray Diffraction*. Phys. Rev. Lett. **85**, Seiten: 586–589 (Jul 2000). Zitiert auf Seite ix.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [6] Craig W. Siders, Andrea Cavalleri, Klaus Sokolowski-Tinten, Cs. Tóth, Ting Guo, Martin Kammler, Martin Horn von Hoegen, Kent R. Wilson, Dietrich von der Linde und Christopher P. J. Barty. *Detection of Nonthermal Melting by Ultrafast X-ray Diffraction*. Science **286**, Seiten: 1340–1342 (November 1999). Zitiert auf Seite ix.
- [7] Klaus Sokolowski-Tinten, Christian Blome, Clemens Dietrich, Alexander Tarasevitch, Martin Horn von Hoegen, Dietrich von der Linde, Andrea Cavalleri, J. Squier und Martin Kammler. *Femtosecond X-Ray Measurement of Ultrafast Melting and Large Acoustic Transients*. Physical Review Letters **87**, Seiten: 225701 (November 2001). Nicht zitiert.
- [8] Antoine Rousse, Christian Rischel, S. Fourmaux, Ingo Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph. Balcou, Eckhart Förster, Jean-Paul Geindre, Patrick Audebert, Jean-Claude Gauthier und D. Hulin. *Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution*. Nature **410**, Seiten: 65–68 (März 2001). ISSN 0028-0836. Zitiert auf Seite ix.
- [9] A. M. Lindenberg, I. Kang, S. L. Johnson, T. Missalla, P. A. Heimann, Z. Chang, J. Larsson, P. H. Bucksbaum, H. C. Kapteyn, H. A. Padmore, R. W. Lee, J. S. Wark und R. W. Falcone. *Time-Resolved X-Ray Diffraction from Coherent Phonons during a Laser-Induced Phase Transition*. Phys. Rev. Lett. **84**, Seiten: 111–114 (Jan 2000). Zitiert auf Seite ix.
- [10] Andrea Cavalleri, Cs. Tóth, Craig W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget und J. C. Kieffer. *Femtosecond Structural Dynamics in VO<sub>2</sub> during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition*. Physical Review Letters **87**, Seiten: 237401 (November 2001). Nicht zitiert.
- [11] Klaus Sokolowski-Tinten, Christian Blome, Juris Blums, Andrea Cavalleri, Clemens Dietrich, Alexander Tarasevitch, Ingo Uschmann, Eckhard Forster, Martin Kammler, Michael Horn-von Hoegen und Dietrich von der Linde. *Femtosecond X-ray measurement of coherent lattice vibrations near the Lindemann stability limit*. Nature **422**, Seiten: 287–289 (März 2003). ISSN 0028-0836. Zitiert auf Seite ix.
- [12] Matthias F. Kling und Marc J. J. Vrakking. *Attosecond electron dynamics*. Annual Review of Physical Chemistry **59**, Seiten: 463–492 (2008). Zitiert auf Seite ix.
- [13] Ferenc Krausz und Misha Ivanov. *Attosecond physics*. Review of Modern Physics **81**, Seiten: 163–234 (Feb 2009). Zitiert auf Seite ix.
- [14] Nicolaas Bloembergen. *Nonlinear Optics and Spectroscopy*. Science **216**, Seiten: 1057–1064 (1982). Zitiert auf Seite x.
- [15] Konrad Kopitzki und Peter Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, dritte Ausgabe (1993). ISBN 3-519-23083-6. Zitiert auf Seite 2.



- [16] Charles Kittel. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 14. Ausgabe (2005). ISBN 978-3-486-57723-5. Zitiert auf Seite 2.
- [17] Martin Schultze, Elisabeth M. Bothschafter, Annkatrin Sommer, Simon Holzner, Wolfgang Schweinberger, Markus Fiess, Michael Hofstetter, Reinhard Kienberger, Vadym Apalkov, Vladislav S. Yakovlev, Mark I. Stockman und Ferenc Krausz. *Controlling dielectrics with the electric field of light*. Nature **493**, Seiten: 75–78 (Januar 2013). ISSN 0028-0836. Zitiert auf Seite 3.
- [18] Philip Coppens. *The structure factor*. Kapitel 1.2 in [125]. ISBN 978-1-4020-8205-4. Zitiert auf Seite 3.
- [19] Jens Als-Nielsen und Des McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. John Wiley & Sons, Chichester, zweite Ausgabe (2011). Zitiert auf den Seiten 6 und 7.
- [20] Jean-Philippe Soulié, Guillaume Renaudin, Radovan Černý und Klaus Yvon. *Lithium boro-hydride LiBH<sub>4</sub>: I. Crystal structure*. Journal of Alloys and Compounds **346**, Seiten: 200 – 205 (2002). ISSN 0925-8388. Zitiert auf den Seiten 6, 19, 39 und 40.
- [21] Max Born. *Quantenmechanik der Stoßvorgänge*. Zeitschrift für Physik **38**, Seiten: 803–827 (Juli 1926). Zitiert auf den Seiten 7 und 9.
- [22] Bertram E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, New York, erste Ausgabe (1990). ISBN 0486663175. Zitiert auf Seite 7.
- [23] Carmelo Giacovazzo, Hugo L. Monaco, Gilberto Artioli, Davide Viterbo, Marco Milanesio, Giovanni Ferraris, Gastone Gilli, Paola Gilli, Giuseppe Zanotti und Michele Catti. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, New York, dritte Ausgabe (Februar 2011). ISBN 978-0-19-957366-0. Zitiert auf Seite 7.
- [24] John R. Helliwell und Peter M. Rentzepis, Hrsgg. *Time-resolved Diffraction*. Oxford University Press, New York, erste Ausgabe (1997). ISBN 0-19-850032-7. Zitiert auf Seite 7.
- [25] Don T. Cromer und J. T. Waber. *Scattering factors computed from relativistic Dirac–Slater wave functions*. Acta Crystallographica **18**, Seiten: 104–109 (Jan 1965). Zitiert auf Seite 8.
- [26] P. Jane Brown, Alan G. Fox, Edward N. Maslen, Michael A. O’Keefe und Bertram T. M. Willis. *Intensity of diffracted intensities*. Kapitel 6.1 in [34]. ISBN 978-1-4020-1900-5. Zitiert auf Seite 8.
- [27] Ralph De Laer Kronig. *On the Theory of Dispersion of X-Rays*. Journal of the Optical Society of America **12**, Seiten: 547–556 (Jun 1926). Zitiert auf Seite 10.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [28] Hendrik Anthony Kramers. *La diffusion de la lumiere par les atomes*. In *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici* Band II Kapitel VI, Seiten 545-557. Nicola Zanichelli, Bologna (1928). Zitiert auf Seite 10.
- [29] Burt L. Henke, Eric M. Gullikson und James C. Davis. *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{--}30,000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, Seiten: 181 – 342 (1993). Zitiert auf Seite 10.
- [30] M. Born und R. Oppenheimer. *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik **389**, Seiten: 457–484 (1927). ISSN 1521-3889. Zitiert auf Seite 10.
- [31] John C. Slater. *Atomic Shielding Constants*. Physical Review **36**, Seiten: 57–64 (Jul 1930). Zitiert auf Seite 11.
- [32] Peter M.W. Gill. *Molecular integrals Over Gaussian Basis Functions*. Band 25 in *Advances in Quantum Chemistry*, Seiten: 141 – 205. Academic Press, San Diego (1994). Zitiert auf Seite 11.
- [33] Georges Friedel. *Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences **157**, Seiten: 1533–1536 (Dezember 1913). Zitiert auf Seite 16.
- [34] Edward Prince, Herausgeber. *Mathematical, physical and chemical tables* Band C in *International Tables for Crystallography*, . International Union of Crystallography, Chester, erste online Ausgabe (2006). ISBN 978-1-4020-1900-5. Zitiert auf den Seiten 16, 85 und 94.
- [35] H. Wondratschek und U. Müller, Hrsgg. *Symmetry relations between space groups* Band A1 in *International Tables for Crystallography*, . International Union of Crystallography, Chester, zweite online Ausgabe (2011). ISBN 978-0-470-66079-9. Zitiert auf Seite 17.
- [36] Theo Hahn, Herausgeber. *Space-group Symmetry* Band A in *International Tables for Crystallography*, . International Union of Crystallography, Chester, erste online Ausgabe (2006). ISBN 978-0-7923-6590-7. Zitiert auf den Seiten 17 und 18.
- [37] Marc De Graef und Michael E. McHenry. *Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry*. Cambridge University Press, Cambridge (2007). ISBN 9781107005877. Zitiert auf Seite 18.
- [38] R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V. Shank, A. A. Zholents und M. S. Zolotarev. *Generation of Femtosecond Pulses of Synchrotron Radiation*. Science **287**, Seiten: 2237–2240 (2000). Zitiert auf Seite 21.

- [39] LCLS Accelerator Staff. *LCLS FAQ* (2012). Zitiert auf Seite 22.
- [40] E. A. Schneidmiller und M. V. Yurkov. *Photon beam properties at the European XFEL* (September 2011). Technical Report. Zitiert auf Seite 22.
- [41] Tenio Popmintchev, Ming-Chang Chen, Dimitar Popmintchev, Paul Arpin, Susannah Brown, Skirmantas Ališauskas, Giedrius Andriukaitis, Tadas Balčiunas, Oliver D. Mücke, Audrius Pugzlys, Andrius Baltuška, Bonggu Shim, Samuel E. Schrauth, Alexander Gaeta, Carlos Hernández-García, Luis Plaja, Andreas Becker, Agnieszka Jaron-Becker, Margaret M. Murnane und Henry C. Kapteyn. *Bright Coherent Ultrahigh Harmonics in the keV X-ray Regime from Mid-Infrared Femtosecond Lasers*. *Science* **336**, Seiten: 1287–1291 (2012). Zitiert auf Seite 22.
- [42] P. B. Corkum. *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*. *Phys. Rev. Lett.* **71**, Seiten: 1994–1997 (Sep 1993). Zitiert auf Seite 22.
- [43] Peter F. Moulton. *Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Journal of the Optical Society of America B* **3**, Seiten: 125–133 (Januar 1986). Zitiert auf Seite 22.
- [44] David E. Spence, P.N. Kean und Wilson Sibbett. *60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti-Sapphire Laser*. *Optics Letters* **16**, Seiten: 42–44 (Januar 1991). Zitiert auf Seite 22.
- [45] Flavio Zamponi, Zunaira Ansari, Clemens v. Korff Schmising, Philip Rothhardt, Nikolai Zhavoronkov, Wörner Michael, Elsässer Thomas, Bargheer Matias, T. Trobitzsch-Ryll und M. Haschke. *Femtosecond hard X-ray plasma sources with a kilohertz repetition rate*. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **96**, Seiten: 51–58 (2009). ISSN 0947-8396. Zitiert auf den Seiten 25 und 27.
- [46] Edmund Optics Inc. *Off-Axis Parabolic Metal Mirrors* (2012). Zitiert auf Seite 24.
- [47] Newport Corp. *IMS Long-Travel Linear Stage* (2012). Zitiert auf Seite 24.
- [48] Clemens von Korff Schmising. *Femtosecond X-Ray Scattering in Condensed Matter*. Dissertation Humboldt-Universität zu Berlin (Juli 2008). Zitiert auf den Seiten 26 und 29.
- [49] Jannick Weißhaupt. *Characterization of a Fe K<sub>α</sub> and Mo K<sub>α</sub> Femtosecond X-ray source*. Bachelorarbeit Humboldt-Universität zu Berlin (2012). Zitiert auf Seite 26.
- [50] Amptek Inc. *XR-100-CdTe Röntgendetektor* (2010). Zitiert auf Seite 28.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [51] F. Brunel. *Not-so-resonant, resonant absorption*. Physical Review Letters **59**, Seiten: 52–55 (1987). Zitiert auf Seite 27.
- [52] Antoine Rousse, Patrick Audebert, Jean-Paul Geindre, F. Fallières, Jean-Claude Gauthier, A. Mysyrowicz, G. Grillon und André Antonetti. *Efficient K-Alpha-X-Ray Source from femto-second laser-produced plasmas*. Physical Review E **50**, Seiten: 2200–2207 (September 1994). ISSN 1063-651X. Zitiert auf Seite 27.
- [53] Nickolai Zhavoronkov, Yuri Gritsai, Matias Bargheer, Michael Wörner und Thomas Elsässer. *Generation of ultrashort K-alpha radiation from quasipoint interaction area of femtosecond pulses with thin foils*. Applied Physics Letters **86**, Seiten: 244107 (2005). Zitiert auf Seite 27.
- [54] Nickolai Zhavoronkov, Yuri Gritsai, Matias Bargheer, Michael Wörner, Thomas Elsässer, Flavio Zamponi, Ingo Uschmann und Eckhard Förster. *Ultrafast Optics - Microfocus Cu K $\alpha$  source for femtosecond X-ray science*. Optics Letters **30**, Seiten: 1737–1739 (Juli 2005). Zitiert auf Seite 27.
- [55] Albert Thompson. X-Ray Data Booklet Oktober 2009. Zitiert auf Seite 29.
- [56] M. Hagedorn, J. Kutzner, G. Tsilimis und H. Zacharias. *High-repetition-rate hard X-ray generation with sub-millijoule femtosecond laser pulses*. Applied Physics B **77**, Seiten: 49–57 (2003). ISSN 0946-2171. Zitiert auf Seite 29.
- [57] Danilo Giulietti und Leonida A. Gizzi. *X-ray emission from laser-produced plasmas*. La Rivista del Nuovo Cimento **21**, Seiten: 1–93 (1998). ISSN 0393-697X. Zitiert auf Seite 29.
- [58] Heinrich Schwöerer, Paul Gibbon, S. Düsterer, R. Behrens, C. Ziener, C. Reich und Roland Sauerbrey. *MeV X Rays and Photoneutrons from Femtosecond Laser-Produced Plasmas*. Physical Review Letters **86**, Seiten: 2317–2320 (Mar 2001). Zitiert auf Seite 29.
- [59] Paul Gibbon. *Efficient production of fast electrons from femtosecond laser interaction with solid targets*. Physical Review Letters **73**, Seiten: 664–667 (Aug 1994). Zitiert auf Seite 29.
- [60] S. C. Wilks, W. L. Kruer, M. Tabak und A. B. Langdon. *Absorption of ultra-intense laser pulses*. Physical Review Letters **69**, Seiten: 1383–1386 (Aug 1992). Zitiert auf Seite 29.
- [61] Paul Gibbon und Eckhart Förster. *Short-pulse laser-plasma interactions*. Plasma physics and controlled fusion **38**, Seiten: 769–793 (Juni 1996). ISSN 0741-3335. Zitiert auf Seite 29.
- [62] Ch. Reich, Paul Gibbon, Ingo Uschmann und Eckhart Förster. *Yield Optimization and Time Structure of Femtosecond Laser Plasma K $\alpha$  Sources*. Physical Review Letters **84**, Seiten: 4846–4849 (May 2000). Zitiert auf Seite 29.

- [63] Flavio Zamponi, Zunaira Ansari, Michael Wörner und Thomas Elsässer. *Femtosecond powder diffraction with a laser-driven hard X-ray source*. Optics Express **18**, Seiten: 947–961 (2010). Zitiert auf den Seiten 30 und 36.
- [64] Craig F. Bohren und Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2007). ISBN 9783527618156. Zitiert auf Seite 31.
- [65] Paul Kirkpatrick und A. V. Baez. *Formation of Optical Images by X-Rays*. Journal of the Optical Society of America **38**, Seiten: 766–773 (Sep 1948). Zitiert auf Seite 32.
- [66] Matias Bargheer, Nikolai Zhavoronkov, Reinhard Bruch, Herbert Legall, Holger Stiel, Michael Wörner und Thomas Elsässer. *Comparison of focusing optics for femtosecond X-ray diffraction*. Applied Physics B-Lasers and Optics **80**, Seiten: 715–719 (Mai 2005). Zitiert auf Seite 32.
- [67] Dectris. *PILATUS Detector Systems* (2010). User Manual. Zitiert auf Seite 34.
- [68] Gorachand Ghosh. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, San Diego (1998). Zitiert auf Seite 34.
- [69] Peter Debye und Paul Scherrer. *Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht*. Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen **1**, (Dezember 1915). Zitiert auf Seite 36.
- [70] D. M. Fritz, D. A. Reis, B. Adams, R. A. Akre, J. Arthur, C. Blome, P. H. Bucksbaum, A. L. Cavalieri, S. Engemann, S. Fahy, R. W. Falcone, P. H. Fuoss, K. J. Gaffney, M. J. George, J. Hajdu, M. P. Hertlein, P. B. Hillyard, M. Horn-von Hoegen, M. Kammler, J. Kaspar, R. Kienberger, P. Krejčík, S. H. Lee, A. M. Lindenberg, B. McFarland, D. Meyer, T. Montagne, É. D. Murray, A. J. Nelson, M. Nicoul, R. Pahl, J. Rudati, H. Schlarb, D. P. Siddons, K. Sokolowski-Tinten, Th. Tschentscher, D. von der Linde und J. B. Hastings. *Ultrafast Bond Softening in Bismuth: Mapping a Solid's Interatomic Potential with X-rays*. Science **315**, Seiten: 633–636 (2007). Zitiert auf Seite 37.
- [71] M. Braun, Clemens von Korff-Schmising, M. Kiel, Nikolai Zhavoronkov, Jens Dreyer, Matias Bargheer, Thomas Elsässer, C. Root, T. E. Schrader, P. Gilch, W. Zinth und Michael Wörner. *Ultrafast changes of molecular crystal structure induced by dipole solvation*. Physical Review Letters **98**, (Juni 2007). Zitiert auf Seite 37.
- [72] Matias Bargheer, Nikolai Zhavoronkov, Yuri Gritsai, J. C. Woo, D. S. Kim, Michael Wörner und Thomas Elsässer. *Coherent Atomic Motions in a Nanostructure Studied by Femtosecond X-ray Diffraction*. Science **306**, Seiten: 1771–1773 (Dezember 2004). Zitiert auf Seite 37.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [73] Clemens von Korff Schmising, Matias Bargheer, Marieke Kiel, Nikolai Zhavoronkov, Michael Wörner, Thomas Elsässer, Ionela Vrejoiu, Dietrich Hesse und Marin Alexe. *Coupled Ultrafast Lattice and Polarization Dynamics in Ferroelectric Nanolayers*. Physical Review Letters **98**, Seiten: 257601 (2007). Zitiert auf Seite 37.
- [74] Maurice de Broglie. *Sur un nouveau procédé permettant d'obtenir la photographie des spectres de raies des rayons de Röntgen*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences **157**, Seiten: 924–926 (November 1913). Zitiert auf Seite 38.
- [75] Benjamin Freyer, Johannes Stingl, Flavio Zamponi, Michael Wörner und Thomas Elsässer. *The rotating-crystal method in femtosecond X-ray diffraction*. Optics Express **19**, Seiten: 15506–15515 (Aug 2011). Zitiert auf Seite 38.
- [76] Andreas Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Philippe Mauron und Christophe Emmenegger. *LiBH<sub>4</sub> a new hydrogen storage material*. Journal of Power Sources **118**, Seiten: 1 – 7 (2003). ISSN 0378-7753. Scientific Advances in Fuel Cell Systems. Zitiert auf Seite 39.
- [77] Andreas Züttel, Andreas Borgschulte und Shin-Ichi Orimo. *Tetrahydroborates as new hydrogen storage materials*. Scripta Materialia **56**, Seiten: 823–828 (Mai 2007). Zitiert auf Seite 39.
- [78] H. I. Schlesinger und Herbert C. Brown. *Metallo Borohydrides. III. Lithium Borohydride*. Journal of the American Chemical Society **62**, Seiten: 3429–3435 (1940). Zitiert auf Seite 39.
- [79] P. M. Harris und E. P. Meibohm. *The crystal structure of Lithium Borohydride LiBH<sub>4</sub>*. Journal of the American Chemical Society **69**, Seiten: 1231–1232 (1947). Zitiert auf Seite 39.
- [80] William Lipscomb. *Boron Hydrides*. W. A. Benjamin, San Francisco (1963). Nicht zitiert.
- [81] A.G. Ostroff und R.T. Sanderson. *Oxidation and thermal decomposition of sodium and potassium borohydrides*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **4**, Seiten: 230 – 231 (1957). ISSN 0022-1902. Nicht zitiert.
- [82] Robert E. Mesmer und William L. Jolly. *The Exchange of Deuterium with Solid Potassium Hydroborate*. Journal of the American Chemical Society **84**, Seiten: 2039–2042 (Juni 1962). Nicht zitiert.
- [83] Carl W. F. T. Pistorius. *Melting and Polymorphism of LiBH<sub>4</sub> to 45 kbar*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **88**, Seiten: 253–263 (Februar 1974). ISSN 0942-9352. Zitiert auf Seite 39.

- [84] Adem Tekin, Riccarda Caputo und Andreas Züttel. *First-Principles Determination of the Ground-State Structure of LiBH<sub>4</sub>*. Physical Review Letters **104**, Seiten: 215501 (May 2010). Zitiert auf den Seiten 39 und 41.
- [85] S. A. Shevlin, C. Cazorla und Z. X. Guo. *Structure and Defect Chemistry of Low- and High-Temperature Phases of LiBH<sub>4</sub>*. The Journal of Physical Chemistry C **116**, Seiten: 13488–13496 (2012). Zitiert auf Seite 39.
- [86] Philippe Mauron, Florian Buchter, Oliver Friedrichs, Arndt Remhof, Michael Biemann, Christoph N. Zwicky und Andreas Züttel. *Stability and Reversibility of LiBH<sub>4</sub>*. The Journal of Physical Chemistry B **112**, Seiten: 906–910 (2008). Zitiert auf Seite 39.
- [87] Kazutoshi Miwa, Nobuko Ohba, Shin-ichi Towata, Yuko Nakamori und Shin-ichi Orimo. *First-principles study on lithium borohydride LiBH<sub>4</sub>*. Physical Review B **69**, (Juni 2004). Zitiert auf Seite 40.
- [88] Yuko Nakamori, Kazutoshi Miwa, Akihito Ninomiya, Haiwen Li, Nobuko Ohba, Shin-ichi Towata, Andreas Züttel und Shin-ichi Orimo. *Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments*. Physical Review B **74**, Seiten: 045126 (Jul 2006). Zitiert auf Seite 40.
- [89] Qingfeng Ge. *Structure and energetics of LiBH<sub>4</sub> and its surfaces: A first-principles study*. Journal of Physical Chemistry A **108**, Seiten: 8682–8690 (Oktober 2004). Zitiert auf den Seiten 41 und 69.
- [90] Nicolaas Bloembergen. *Nonlinear Optics*. Addison-Wesley Publishing, Redwood City, vierte Ausgabe (1992). ISBN 9780201578683. Zitiert auf Seite 41.
- [91] S. Gomes, H. Hagemann und Klaus Yvon. *Lithium boro-hydride LiBH<sub>4</sub>: II. Raman spectroscopy*. Journal of Alloys and Compounds **346**, Seiten: 206 – 210 (2002). ISSN 0925-8388. Zitiert auf Seite 42.
- [92] Ana-Maria Racu, Joachim Schoenes, Zbigniew Łodziana, Andreas Borgschulte und Andreas Züttel. *High-Resolution Raman Spectroscopy Study of Phonon Modes in LiBH<sub>4</sub> and LiBD<sub>4</sub>*. The Journal of Physical Chemistry A **112**, Seiten: 9716–9722 (2008). Zitiert auf Seite 42.
- [93] Esben R. Andresen, Robin Gremaud, Andreas Borgschulte, Anibal J. Ramirez-Cuesta, Andreas Züttel und Peter Hamm. *Vibrational Dynamics of LiBH<sub>4</sub> by Infrared Pump-Probe and 2D Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry A **113**, Seiten: 12838–12846 (2009). Nicht zitiert.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [94] Andreas Borgschulte, A. Jain, Anibal J. Ramirez-Cuesta, P. Martelli, Arndt Remhof, Oliver Friedrichs, Robin Gremaud und Andreas Züttel. *Mobility and dynamics in the complex hydrides LiAlH<sub>4</sub> and LiBH<sub>4</sub>*. Faraday Discussions **151**, Seiten: 213–230 (2011). Zitiert auf Seite 42.
- [95] S. De Silvestri, J.G. Fujimoto, E.P. Ippen, Edward B. Gamble Jr., Leah Ruby Williams und Keith A. Nelson. *Femtosecond time-resolved measurements of optic phonon dephasing by impulsive stimulated raman scattering in  $\alpha$ -perylene crystal from 20 to 300 K*. Chemical Physics Letters **116**, Seiten: 146 – 152 (1985). Zitiert auf Seite 42.
- [96] A. M. Weiner, D. E. Leaird, Gary P. Wiederrecht und Keith A. Nelson. *Femtosecond multiple-pulse impulsive stimulated Raman scattering spectroscopy*. J. Opt. Soc. Am. B **8**, Seiten: 1264–1275 (Jun 1991). Zitiert auf Seite 42.
- [97] Rene Brun und Fons Rademakers. *ROOT - An Object Oriented Data Analysis Framework*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A **389**, Seiten: 81–86 (1997). Zitiert auf Seite 44.
- [98] Arthur Lindo Patterson. *A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals*. Zeitschrift für Kristallographie **90**, Seiten: 517–542 (Juni 1935). Zitiert auf Seite 53.
- [99] Arthur Lindo Patterson. *A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals*. Physical Review **46**, Seiten: 0372–0376 (September 1934). Zitiert auf Seite 53.
- [100] Liang Tong, Michael G. Rossmann und Eddy Arnold. *Patterson and molecular replacement techniques, and the use of noncrystallographic symmetry in phasing* Kapitel 2.3. Band B aus Shmueli [125], zweite online Ausgabe (2010). ISBN 978-1-4020-8205-4. Zitiert auf Seite 53.
- [101] William I.F. David, Kenneth Shankland, Lynne B. McCusker und Christian Baerlocher, Hrsgg. *Structure Determination from Powder Diffraction Data*. Oxford University Press, New York (2002). ISBN 978-0-19-850091-9. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography • 13. Zitiert auf Seite 53.
- [102] B. Roy Frieden und William Swindell. *Restored Pictures of Ganymede, Moon of Jupiter*. Science **191**, Seiten: 1237–1241 (1976). Zitiert auf Seite 58.
- [103] Stephen F. Gull und Geoff J. Daniell. *Image-Reconstruction from Incomplete and Noisy Data*. Nature **272**, Seiten: 686–690 (1978). Zitiert auf Seite 58.



- [104] R. K. Bryan, M. Bansal, W. Folkhard, C. Nave und D. A. Marvin. *Maximum-entropy calculation of the electron density at 4 Å resolution of Pfl filamentous bacteriophage*. Proceedings of the National Academy of Sciences **80**, Seiten: 4728–4731 (1983). Zitiert auf Seite 58.
- [105] Gerald Minerbo. *Ment: a Maximum Entropy Algorithm for Reconstructing a Source from Projection Data*. Computer Graphics and Image Processing **10**, Seiten: 48–68 (Mai 1979). Zitiert auf Seite 58.
- [106] Edwin T. Jaynes. *Information Theory and Statistical Mechanics*. Physical Review **106**, Seiten: 620–630 (Mai 1957). Zitiert auf Seite 58.
- [107] Edwin T. Jaynes. *Information Theory and Statistical Mechanics. II*. Physical Review **108**, Seiten: 171–190 (Oktober 1957). Zitiert auf Seite 58.
- [108] Edwin T. Jaynes. *Probability Theory: The Logic of Science*. Cambridge University Press, Cambridge (1998). Zitiert auf Seite 59.
- [109] S. Kullback und R. A. Leibler. *On Information and Sufficiency*. Annals of Mathematical Statistics **22**, Seiten: 79–86 (1951). Zitiert auf Seite 59.
- [110] M. Sakata und M. Sato. *Accurate Structure-Analysis by the Maximum-Entropy Method*. Acta Crystallographica section A **46**, Seiten: 263–270 (April 1990). ISSN 0108-7673. Zitiert auf den Seiten 60 und 77.
- [111] R.Y. DeVries, W.J. Briels und D. Feil. *Critical analysis of non-nuclear electron-density maxima and the maximum entropy method*. Physical Review Letters **77**, Seiten: 1719–1722 (August 1996). Zitiert auf Seite 60.
- [112] Douglas M. Collins. *Electron-density Images from imperfect Data by Iterative Entropy Maximization*. Nature **298**, Seiten: 49–51 (1982). ISSN 0028-0836. Zitiert auf Seite 60.
- [113] Hugo M. Rietveld. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography **2**, Seiten: 65–71 (1969). Zitiert auf Seite 60.
- [114] Joel L. Sussman, Stephen R. Holbrook, George M. Church und Sung-Hou Kim. *A structure-factor least-squares refinement procedure for macromolecular structures using constrained and restrained parameters*. Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography **33**, Seiten: 800–804 (1977). Zitiert auf Seite 60.
- [115] Sander van Smaalen, Lukáš Palatinus und Martin Schneider. *The maximum-entropy method in superspace*. Acta Crystallographica Section A **59**, Seiten: 459–469 (September 2003). Zitiert auf Seite 61.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [116] Michael Wörner, Flavio Zamponi, Zunaira Ansari, Jens Dreyer, Benjamin Freyer, Mirabelle Premont-Schwarz und Thomas Elsässer. *Concerted electron and proton transfer in ionic crystals mapped by femtosecond x-ray powder diffraction*. The Journal of Chemical Physics **133**, Seiten: 064509 (2010). Zitiert auf Seite 62.
- [117] Miguel Á. Carreira-Perpiñán und Christopher K. I. Williams. *On the Number of Modes of a Gaussian Mixture*. In Lewis D. Griffin und Martin Lillholm, Hrsgg.: *Scale Space Methods in Computer Vision* Band 2695 in *Lecture Notes in Computer Science*, Seiten: 625–640. Springer, Berlin · Heidelberg (2003). ISBN 978-3-540-40368-5. Zitiert auf Seite 64.
- [118] Richard F. W. Bader und P. M. Beddall. *Virial Field Relationship for Molecular Charge Distributions and the Spatial Partitioning of Molecular Properties*. The Journal of Chemical Physics **56**, Seiten: 3320–3329 (1972). Zitiert auf Seite 65.
- [119] Stephen M. Stigler. *Laplace's 1774 Memoir on Inverse Probability*. Statistical Science **1**, Seiten: 359–378 (1986). Zitiert auf Seite 73.
- [120] Thomas Bayes und Richard Price. *An Essay towards Solving a Problem in the Doctrine of Chances*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **53**, Seiten: 370–418 (1763). By the Late Rev. Mr. Bayes, Communicated by Mr. Price, in a Letter to John Canton. Zitiert auf Seite 73.
- [121] Lukáš Palatinus und Sander van Smaalen. *The generalized F constraint in the maximum-entropy method - a study on simulated data*. Acta Crystallographica A **58**, Seiten: 559–567 (November 2002). Zitiert auf Seite 75.
- [122] Edward Prince und Paul T. Boggs. *Least squares*. Kapitel 8.1 in [34]. ISBN 978-1-4020-1900-5. Zitiert auf Seite 76.
- [123] J. Skilling und R. K. Bryan. *Maximum entropy image reconstruction: general algorithm*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society **211**, Seiten: 111–124 (1984). Zitiert auf Seite 77.
- [124] Lukáš Palatinus und Sander van Smaalen. *BAYMEM - A computer program for application of the Maximum Entropy Method in reconstructions of electron densities in arbitrary dimension*. Benutzerhandbuch (2005). Zitiert auf Seite 79.
- [125] Uri Shmueli, Herausgeber. *Reciprocal space* Band B in *International Tables for Crystallography*, . International Union of Crystallography, Chester, zweite online Ausgabe (2010). ISBN 978-1-4020-8205-4. Zitiert auf den Seiten 85 und 92.

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

AS	Ammoniumsulfat
CPA	Chirped pulse amplification
DFT	Diskrete Fourier-Transformation
DoS	Density of states
EZ	Elementarzelle
FEL	Freie-Elektronen-Laser
FFT	Fast Fourier transform
FT	Fourier-Transformation
HHG	High harmonic generation
LCLS	Linac Coherent Light Source
LiBH <sub>4</sub>	Lithiumborhydrid
MEM	Maximum-Entropie-Methode
OPA	Optical parametric amplifier
PF	Patterson-Funktion
SASE	Self-amplified stimulated emission

## *LITERATURVERZEICHNIS*

SLAC	SLAC National Accelerator Laboratory
Ti:Sa	Titan:Saphir-Laser
XFEL	X-Ray Free-Electron Laser
ZNP	Zeitnullpunkt

---

## Formelzeichenverzeichnis

---

$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	Einheitsvektoren eines Kristalls
$B_{\text{iso}}$	isotroper Temperaturfaktor
$d$	Ebenenabstand
$\delta_{ij}$	Kronecker Delta
$\delta$	Phasendifferenz
$E_1, E_2, \dots$	Ereignisse 1, 2, ...
$\epsilon_0$	elektrische Konstante
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$	Einheitsvektoren des reziproken Gitters
$\mathbf{E}$	elektrischer Feldvektor
$\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$	Einheitsvektoren im kartesischen Koordinatensystem
$f_0$	Atomformfaktor
$F$	Strukturfaktor
$\mathbf{G}$	reziproker Gittervektor
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum
$H$	Kreuzentropie

## LITERATURVERZEICHNIS

$I_{hkl}$	Intensität des Reflex mit Miller Indices $h, k, l$
$\lambda_l$	Lagrange-Multiplikator
$\lambda$	Wellenlänge
$\omega$	Kreisfrequenz
$\varphi$	Phase
$\alpha$	Polarisierbarkeit
<b>P</b>	Polarisierung
$p_j$	Wahrscheinlichkeit für Ereignis $j$
$q_A$	Ladung des Atoms A
<b>q</b>	Wellenvektor-Übertrag
$\rho$	Ladungsdichte
<b>r</b>	Ortsvektor
<b>S</b>	Entropie
$\mathbf{s}, \mathbf{s}_0$	Einheitsvektoren in Wellenausbreitungsrichtung
$\tau$	Verzögerungszeit
$\theta$	Streuwinkel
$v$	Geschwindigkeit

---

## Abbildungsverzeichnis

---

1.1. Schematische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität. Hier exemplarisch für die ionische und elektrische Suszeptibilität gezeigt. . . . .	2
2.1. Formfaktoren für die Atome in $\text{LiBH}_4$ . . . . .	9
2.2. Geometrische Darstellung der Bragg Bedingung. . . . .	13
2.3. Plot der Funktion $f(\omega) = \sum_{n=1}^3 \frac{(-1)^n}{n} \sin(n \cdot 2\pi\omega)$ . . . . .	15
2.4. Beispiel für die Darstellung einer Raumgruppe. . . . .	17
3.1. Schematische Darstellung der Röntgenerzeugung und des Anrege-Abtast-Experiments. . . . .	25
3.2. Seitliche Ansicht der Laser-Plasmaquelle. . . . .	26
3.3. Spektrum der Röntgenquelle außerhalb der Vakuumkammer. . . . .	28
3.4. Einfluß der Probendicke auf die Linienbreite eines Reflexes. . . . .	30
3.5. Schematische Darstellung des durch geometrische Faktoren bedingten Röntgensignals für einen Reflex. . . . .	31
3.6. Montel Multilayer Optik in Kirkpatrick-Baetz Anordnung. . . . .	32
3.7. Beugungsbild einer Pulverprobe aus Ammoniumsulfat. . . . .	35
3.8. Neu entwickelter rotierender Probenhalter zum gleichmäßigen Ausleuchten von Pulverproben. . . . .	36
3.9. Beispiel für ein Beugungsbild eines rotierenden Kristalls. . . . .	37
4.1. Einheitszelle von $\text{LiBH}_4$ und statische Elektronendichte . . . . .	40
4.2. Beugungsbild von $\text{LiBH}_4$ . . . . .	43

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

4.3. Normierte Intensitäten sowie die Intensitätsänderungen $\Delta I$ zum Verzögerungszeitpunkt $\tau = 0$ . . . . .	45
4.4. Übersicht über alle gemessenen Daten im Zeitraum $-1$ ps bis $1$ ps. . . . .	46
4.5. Verschiedene Mittelungsgrade der normierten Intensität an (011) demonstriert .	47
4.6. Alle Daten aus Abbildung 4.4 gemittelt wie in Abbildung 4.5b. . . . .	48
4.7. Transienten der normierten Intensitäten von den vier Reflexen (1 0 1), (0 1 1), (1 1 1) und (3 0 1). . . . .	49
4.8. Transienten einiger verbotener Reflexe. . . . .	50
4.9. Schematische Darstellung einer möglichen Änderung eines Strukturfaktors. . . .	52
4.10. Einfluß der Autokorrelation auf das Auflösungsvermögen . . . . .	54
4.11. Konturlinien der dreidimensionalen Patterson-Funktion . . . . .	56
4.12. Vergleich der zeitlichen Entwicklung des Maximums $r = 0$ für die PFen nur aus erlaubten Reflexen und inklusive der verbotenen Reflexe. . . . .	57
4.13. Änderung der Elektronendichte $\Delta\rho^{\text{sym}}$ zur Zeit $\tau = 0$ . . . . .	63
4.14. Graphische Darstellung zum systematischen Fehler der Partitionierungsmethode.	65
4.15. Ladungstransfer zwischen dem $\text{Li}^+$ Ion und der $\text{BH}_4^-$ Gruppe. . . . .	66
4.16. Schematische Darstellung des Potentials in $\text{LiBH}_4$ . . . . .	68
4.17. Zustandsdichte [Density of states (DoS)] der s- und p-Orbitale von Lithium, Bor und Wasserstoff in kristallinem $\text{LiBH}_4$ . . . . .	69



---

## Tabellenverzeichnis

---

2.1. Atomformfaktor-Koeffizienten der Funktion 2.6 für ausgewählte Atome und Ionen.	9
2.2. Reflexionsbedingungen für $\text{LiBH}_4$ bzw. Raumgruppe 64 (Pnma). . . . .	18
2.3. Positionsdaten, Symmetrieinformationen und isotrope Temperaturfaktoren der Atome in $\text{LiBH}_4$ nach Rietveld Verfeinerung von Synchrotron Pulverbeugungsda- ten. . . . .	19
3.1. Daten des Lasersystems und der Röntgenquelle, größtenteils entnommen aus [45]	27



---

## Danksagung

---

Ich möchte Herrn Professor Elsässer für die Möglichkeit danken, am Max-Born-Institut zu einem sehr spannenden Thema zu promovieren. Die Arbeit an diesem Institut von Weltrang war in jeder Hinsicht äußerst lehrreich.

Mein ausdrücklicher Dank gilt zudem meinem Abteilungsleiter Michael Wörner, der in zahlreichen Diskussionen die physikalischen Zusammenhänge und Rückschlüsse aus den gemessenen Daten klar dargestellt hat. Ebenso ausdrücklich möchte ich Flavio Zamponi danken, für die Einarbeitung in das Röntgenlabor, die jederzeit vorhandene Ausdauer, bei der Auswertung von Messdaten zu helfen und für die umfangreichen Erklärungen zu allen Aspekten der Physik der Röntgenbeugung mit ultrakurzen Impulsen.

Für die schier endlose Bereitschaft, jede (noch so absurde) Frage der Physik umfangreich und leicht verständlich zu beantworten, gilt meine besondere Dankbarkeit Klaus Reimann.

Den Kollegen Benjamin Freyer, Vincent Juvé, Tobias Tyborski, Marcel Holz und Jannick Weißhaupt aus der Röntgengruppe danke ich für die Diskussionen und Unterstützung während der Arbeiten im Labor. Diesen Kollegen, sowie Wilhelm Kühn, Sebastian Friede, Elias Martinez, Pamela Bowlan und Gabriele Kordaß möchte ich außerdem für das angenehme und freundliche Arbeitsklima danken.

Des Weiteren gilt mein Dank Andreas Borgschulte, für die Bereitstellung der Proben und die darüber hinausgehende Hilfsbereitschaft bei der Beantwortung meiner Fragen.

Danken möchte ich schließlich Torsten Siebert für die Zeit, die er für Korrekturen und Vorschläge zur Verbesserung dieser Dissertation aufgebracht hat.



---

## Selbständigkeitserklärung

---

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 20. November 2013

Johannes Stingl